

Corr US 4,257,954

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

☒ Select All☐ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Free

1. ☐

1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0001910089

WPI Acc no: 1980-15011C/

Aliphatic, aromatic or heterocyclic aryl- sulphinic acid derivs. - used as colour precursors systems (BE 7.2.80)

Patent Assignee: STERLING DRUG INC (STER)

Inventor: HUNG W M; HUNG W M W; SCHMIDT P J

Patent Family (15 patents, 12 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 2932209	A	19800221	DE 2932209	A	19790808	198009	B
BE 878124	A	19800207				198009	E
NL 197906036	A	19800212				198009	E
GB 2028808	A	19800312				198011	E
DK 197903310	A	19800310				198014	E
JP 55033473	A	19800308				198016	E
BR 197905059	A	19800520				198023	E
FR 2436147	A	19800516				198026	E
ZA 197904030	A	19800620				198035	E
FR 2445831	A	19800905				198043	E
US 4257954	A	19810324	US 197948599	A	19790614	198115	E
CA 1144547	A	19830412				198318	E
CA 1144548	A	19830412				198318	E
GB 2028808	B	19830518				198320	E
IT 1209124	B	19890710				199136	E

Priority Applications (no., kind, date): US 197948599 A 19790614; US 1978931654 A 19780119800630

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
BE 878124	A	FR			
BR 197905059	A	PT			
ZA 197904030	A	EN			
CA 1144547	A	EN			
CA 1144548	A	EN			

Alerting Abstract DE A

New (3-indolyl)-(R-phenylsulphonyl)-methanes have formula (I) (where A is R⁴-(CH₂)_n-2, furyl, thienyl, pyridyl or a gp. (II)-(VII); R are 1 or 2 of H, 1-12C alkyl, 1-3C alkoxy, halogen, -NO₂ or acetamido; R¹ and R^{1'} are H, 1-18C alkyl, 2-4C alkenyl or benzyl opt ring-substd. by 1 or 2 halogen atoms or 1-3C alkyl gps.; R² and R^{2'} are H, 1-3C alkyl or Ph; R³ and R^{3'}, present in posn. 5- and/or 6 of the indolyl systems, are 1 or 2 of H, 1-3C alkyl, 1-3C alkoxy, halogen or -NO₂; R⁴ is H or Me; R⁵ is H, di- 1-4C -non-tert. alkyl-amine, 1-3 alkyl, 1-4C alkoxy or halogen; R⁶ is H, 1-3C alkyl, 1-3C alkoxy, halogen, di-1-4C-non.tert.-alkyl-amino, N-1-4C-non-tert.-alkyl-amino or benzyl opt. ring-substd. 1 or 2 halogen or 1-3C alkyl; R⁷ and R⁸ are H, 1-3C alkyl or Ph; n is integer 0-10 provided that when n = 0 and R⁴ is H or Me, R¹, R² and R³ do not all denote H and m is integer 1-6).

(I) are used as colour-precursors, esp. for carbonless duplication, e.g. in pressure-sensitive systems and thermal recording systems. The cpds. develop coloured images with good to excellent colour-strength and xerographic copying properties as well as increases solubility in standard organic solvents.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: ALIPHATIC; AROMATIC; HETEROCYCLE; ARYL; SULPHINIC; ACID; DERIVATIVE; COLOUR; PRECURSOR; CARBONLESS; DUPLICATE; SYSTEM

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
B41M-005/12			Main		"Version 7"
C07C; C07C-147/06; C07D-207/32; C07D-209/10; C07D-401/06; C07D-403/06; C07D-405/06; C07D-409/06; C07D-455/02; C07D-471/14; C09B-011/00; C09B-057/00			Secondary		"Version 7"

US Classification, Issued: 548509000, 546094000, 546096000, 546273000, 548444000, 548455000, 548468000, 548517000, 548518000, 548527000, 548562000, 564219000, 564315000, 564321000

File Segment: CPI; EngPI

DWPI Class: E24; G08; P75

Manual Codes (CPI/A-N): E06-D01; E06-D13; E07-H; E10-A10; E26-C; G05-D; G06-F08

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="button" value="Print/Save Selected"/>	<input type="button" value="Send Results"/>	<input type="button" value="Display Selected"/>	Format Free
--	---	--	---	---	-------------

© 2007 Dialog, a Thomson business

Corr: US 4,257,954

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—33473

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月8日

C 07 D 209/08

7242—4C

発明の数 7

207/33

7242—4C

審査請求 未請求

401/06

6670—4C

405/06

6670—4C

409/06

6365—4C

455/04

6736—4C

C 09 B 11/02

6859—4H

// B 41 M 5/12

1 0 3

6609—2H ※

(全 38 頁)

⑭ 置換 (フェニルスルホニル) メタン類および
それらの製造法

ロンビル・コンサート・ドライ
ブ3590

⑮ 特 願 昭54—101151

⑯ 出 願 人 スターリング・ドラッグ・イン
コーポレーテッド

⑯ 出 願 昭54(1979)8月8日

優先権主張 ⑰ 1978年8月8日 ⑱ 米国(US)

アメリカ合衆国ニューヨーク州
ニューヨーク・パーク・アベニ
ュー90

⑲ 931654

⑳ 発 明 者 ポール・ジョセフ・シュミット
アメリカ合衆国オハイオ州シャ

㉑ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外 2 名
最終頁に続く

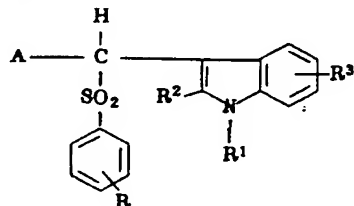
明 細 書

1 [発 明 の 名 称]

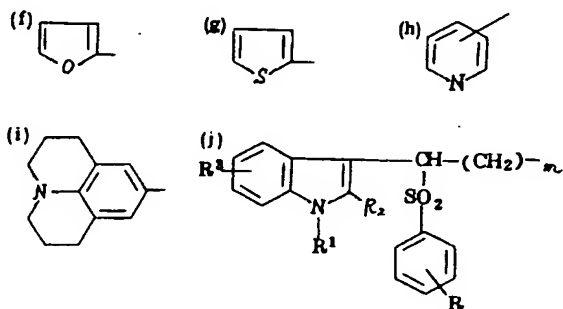
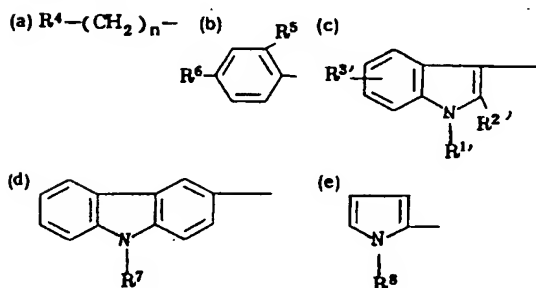
置換 (フェニルスルホニル) メタン類およびそ
れらの製造法。

2 [特 許 請 求 の 範 囲]

1 式 工



式中 A は



を表わし、

R は水素、C₁~C₂アルキル、C₁~C₃アルコキシ、
ハロ、ニトロまたはアセトアミドの1つまたは2
つを表わし、

R¹およびR^{1'} のおのおのは水素、C₁~C₁₀アル
キル、C₂~C₄アルケニル、ベンジルまたはベン
ゼン環がハロまたはC₁~C₃アルキルの1つまたは
2つで置換されたベンジルを表わし、

R²およびR^{2'}のおのおのは水素、C₁~C₃アル
キルまたはフェニルを表わし、

各々、各インドリル系の5および/または6-
位に存在するR³およびR^{3'} は各々水素、C₁~C₃ア

ルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、ハロまたはニトロの1つまたは2つを表わし、 R^4 は水素またはメチルを表わし、

R^5 は水素、アルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたはハロを表わし、

R^6 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、ハロ、アルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ であるジアルキルアミノまたはアルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つによつて置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを表わし、

R^7 および R^8 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはフェニルを表わし、

n は0~10の整数を表わし、ただし n が0でありかつ R^4 が水素またはメチルであるとき、 R^1 、 R^2 および R^3 は同時に水素であることはできず、そして、

m は0~6の整数を表わす、

の化合物。

2. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

3. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1,2-ジメチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

4. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(フェニルスルホニル)]メタン。

5. [(4-メトキシフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

6. [(4-ジメチルアミノフェニル)(2-フェニル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

7. [(4-ジメチルアミノフェニル)(3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

8. [(4-ジメチルアミノフェニル)(2,5-

-ジメチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

9. [(4-クロロフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

10. [(4-メチルフエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

11. [(4-N-エチル-N-ベンジルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

12. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1,2-ジメチル-3-インドリル)(4-メトキシフェニル)]メタン。

13. [(4-ジエチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-クロロフェニルスルホニル)]メタン。

14. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ドデ

シルフェニルスルホニル)]メタン。

15. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-アセトアミドフェニルスルホニル)]メタン。

16. [ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

17. [(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

18. [(9-エチル-3-カルバゾリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

19. [(1-メチル-2-ピロリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

20. [(2-フラニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

21. [(2-フラニル)(1-エチル-2-メチ

ル-3-インドリル)(ベンゼンスルホニル)]メタン。

22. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

23. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルオキシフエニルスルホニル)]メタン。

24. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-クロロフエニルスルホニル)]メタン。

25. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ドデシルフエニルスルホニル)]メタン。

26. [(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(ベンゼンスルホニル)]メタン。

27. Aが2-ピリジニルである特許請求の範囲第1項記載の化合物。

28. [(2-ピリジニル)(1-エチル-2-メ

チル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

29. [(2-ピリジニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-アセトアミドフエニルスルホニル)]メタン。

30. [(9-ユロリジニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

31. [(メチル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

32. [(n-ヘキシル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

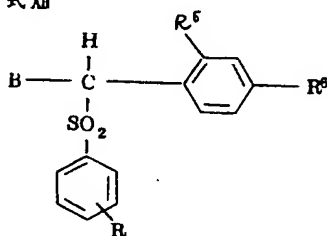
33. [(メチル)(2-フエニル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン。

34. [1,4-ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-1,4-ビス(4-メチルフエニルスルホニル)]ブタン。

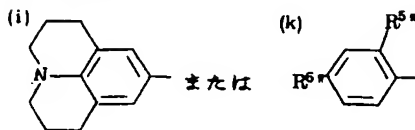
35. [1,5-ビス(1-エチル-2-メチル-

3-インドリル)-1,5-ビス(4-メチルフエニルスルホニル)]ペンタン。

36. 式Ⅷ



式中Bは式



を有し。

Rは水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、ハロ、ニトロまたはアセトアミドを表わし。

R^5 および R^6 は水素、アルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたはハロを表わし。

R^5 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、ハロ、アルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを表わし。

R^5 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはハロを表わし、そして R^5 または R^6 がジアルキルアミノである場合、 R^6 はジアルキルアミノ(ここでアルキルは非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)またはN-アルキルベンジルアミノ(ここではアルキルは非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルでありかつベンジルはベンゼン環においてハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよい)を表わすこともでき、そして R^5 または R^6 が水素以外である場合、 R^5 は $C_1 \sim C_3$ アルコキシを表わすこともできる。の[(B)(2- R^5 -4- R^6 -フエニル)(R-フエニルスルホニル)]メタン。

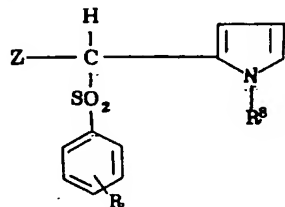
37. [(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフエ

ニル) (4-メトキシフェニル) (4-メチルフ
 エニルスルホニル)]メタン。

38. [(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェ
 ニル) (4-メチルフエニル) (4-メチルフ
 エニルスルホニル)]メタン。

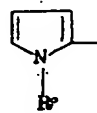
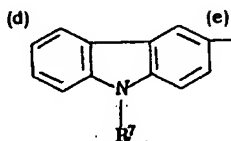
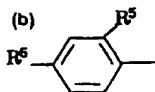
39. [(9-ユロリジニル) (4-ジメチルアミ
 ノフェニル) (4-メチルフエニルスルホニル)]
 メタン。

40. 式XVI



式 XVI

式中 Z は式



ルホニル)]メタン。

41. [(4-クロロフェニル) (1-メチル-2-
 ビロリル) (4-メチルフエニルスルホニル)]
 メタン。

42. [(4-メチルフエニル) (1-メチル-2-
 ビロリル) (4-メチルフエニルスルホニル)]
 メタン。

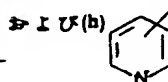
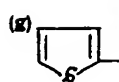
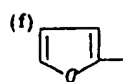
43. [(4-メトキシフェニル) (1-メチル-2-
 ビロリル) (ベンゼンスルホニル)]メタン。

44. [(4-メトキシフェニル) (1-メチル-2-
 ビロリル) (4-メチルフエニルスルホニル)]
 メタン。

45. [(2-チエニル) (1-メチル-2-ビロ
 リル) (4-アセトアミドフェニルスルホニル)]
 メタン。

46. [(2-チエニル) (1-メチル-2-ビロ
 リル) (ベンゼンスルホニル)]メタン。

47. [(2-チエニル) (1-メチル-2-ビロ
 リル) (4-メチルフエニルスルホニル)]メ
 タン。



の1つを有し。

R は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、
 ハロ、ニトロまたはアセトアミドの1つまたは2
 つを表わし。

R^5 は水素、アルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルで
 あるジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$
 アルコキシまたはハロを表わし。

R^6 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ、
 ハロ、アルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジ
 アルキルアミノまたはアルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ ア
 ルキルでありかつベンジルがベンゼン環において
 ハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つで置
 換されているもよいN-アルキルベンジルアミノ
 を表わし、そして

R^7 および R^8 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはフェ
 ニルである。

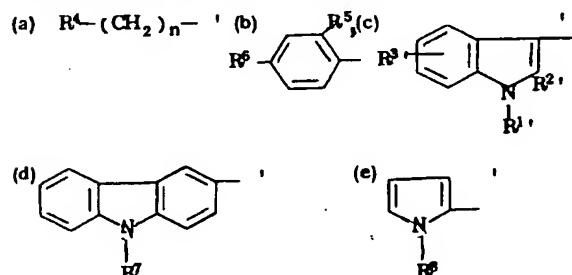
の [(2) (1- R^8 -2-ピロリル) (R-フェニルス

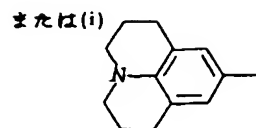
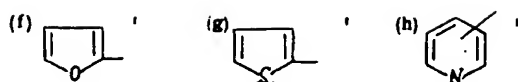
48. [(2-フラニル) (1-メチル-2-ビロ
 リル) (4-メチルフエニルスルホニル)]メ
 タン。

49. [(9-エチル-3-カルバゾリル) (1-
 メチル-2-ピロリル) (4-メチルフエニス
 ルホニル)]メタン。

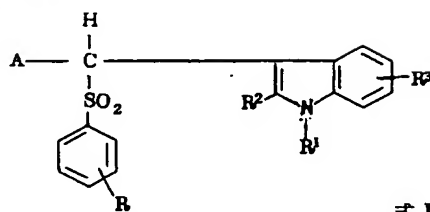
50. R が $C_4 \sim C_{12}$ アルキルではない特許請求の範囲
 第1、27および36項のいずれかに記載の化合
 物。

51. ほぼ等モル割合において対応する 1- R^1 -2-
 R^2 -5/6- R^3 -インドールを対応する R-フェニ
 ルスルフィン酸および対応する式 A-CHO のアル
 デヒドと、触媒の存在で相互作用させて、A が

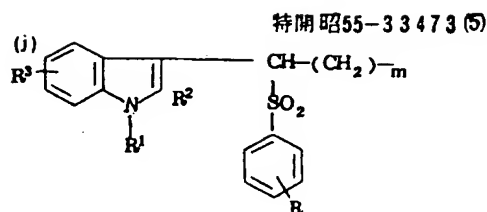




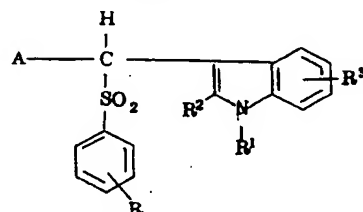
である式 I



の化合物を製造するか、あるいはほぼ 2 モル割合の 1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドールをほぼ 2 モル割合の R-フェニルスルフィン酸および 1 モル割合の対応する式 (CH₂)_m(CHO)₂ のジアルデヒドまたは 2, 5-ジ (C₁~C₃アルコキシ) テトラヒドロフランと、触媒の存在下で相互作用させて、A が

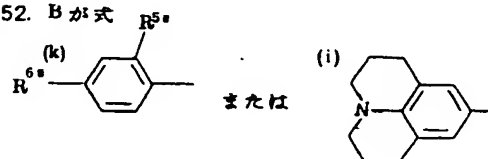


であり、2, 5-ジ (C₁~C₃アルコキシ) テトラヒドロフランを使用するときは得られた化合物における m が 2 である、式 I



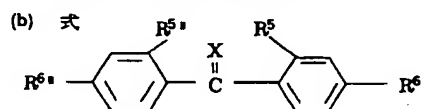
の化合物を製造することを特徴とする、特許請求の範囲第 1 または 1 および 5 0 項記載の化合物の製造法。

52. B が式



を有する特許請求の範囲第 3 6 項記載の化合物を製造するにあたり、

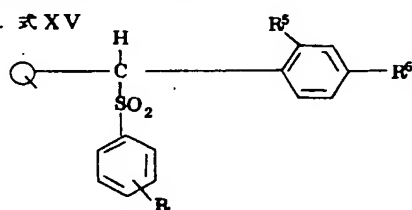
(a) ほぼ等モル割合において対応する 2-R⁵-4-R⁶-ベンズアルデヒドを対応する式 B-H の化合物および対応する R-フェニルスルフィン酸と、触媒の存在下で相互作用させ、



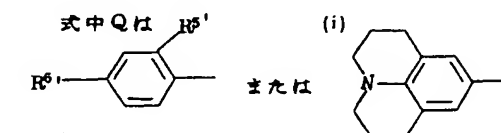
ここで C=X は C=O、CHNH₂ または CHOH を表わす。

の 2-R⁵-4-R⁶-2'-R^{5'}-4'-R^{6'}-ジフェニルメタン誘導体を式 R-C₆H₄SO₂H の対応するフェニルスルフィン酸と相互作用させる、ことを特徴とする方法。

53. 式 XV



式 XV



を有し、R は水素、C₁~C₁₂アルキル、C₁~C₃アルコキシ、ハロ、ニトロまたはアセトアミドの 1 つまたは 2 つを表わし、R⁵および R⁶ は水素、アルキルが非第三 C₁~C₄アルキルであるジアルキルアミノ、C₁~C₃アルキル、C₁~C₄アルコキシまたはハロを表わし、そして R^{5'}および R^{6'}は水素、C₁~C₃アルキル、C₁~C₃アルコキシ、ハロ、アルキルが非第三 C₁~C₄アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第三 C₁~C₄アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは C₁~C₃アルキルの 1 つまたは 2 つにより置換されていてもよい N-アルキルベンジルアミノを表わす、の化合物を製造するにあたり、ほぼ等モル割合において対応する 2-R⁵-4-R⁶-ベンズアルデヒドを対応する式 Q-H の化合物および対応する R-フェニルスルフィン酸と、触媒の存在下で相互

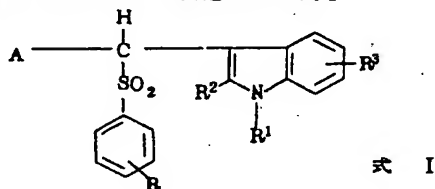
作用させることを特徴とする方法。

54. はば等モル割合において対応する $2-R^5-4-R^6$ -ベンゼンを対応する式 $Q-CHO$ の化合物および対応する R -フェニルスルフィン酸と、触媒の存在下で相互作用させることからなる特許請求の範囲第53項記載の方法の変法。

55. R が $C_4 \sim C_{12}$ アルキルではなく、そして触媒はルイス酸である特許請求の範囲第51または53項記載の方法。

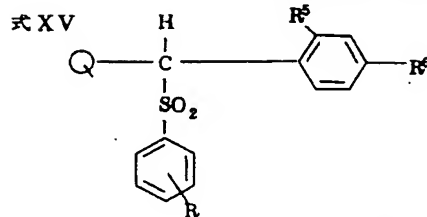
56. はば等モル割合において対応する $1-R^5$ -ピロールを R -フェニルスルフィン酸および対応する式 $Z-CHO$ のアルデヒドと、触媒の存在下で相互作用させることからなる特許請求の範囲第40項記載の化合物の製造法。

57. 特許請求の範囲第52～56項のいずれかに記載の方法によつて製造された式 I

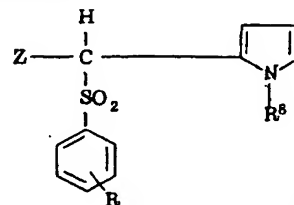


スルホニル)メタン、[ビス(インドリル)-ビス-(アリールスルホニル)]アルカン、[ビス(アリール)(アリールスルホニル)]メタン、[(ヘテリル)(ピロリル)(アリールスルホニル)]メタン；[(アリール)(ピロリル)(アリールスルホニル)]メタン、および[(アリール)(ヘテリル)(アリールスルホニル)]メタンに関し、これらは着色剤前駆物質として、とくにカーボンレス複写の分野、たとえば、感圧系において、そして熱マーキング系において有用であり、そして本発明はさらに該化合物の製造法に関する。

広く種々の構造のタイプの有機化合物のいくつかのクラスは、カーボンレス複写系のための無色の前駆物質として有用であることが知られている。いつそう重要なクラスのうちに、次のものを述べるができる：フェノチアジン、たとえば、ベンゾイルロイコメチレンブルー；フタラジン、たとえば、クリスタルバイオレットラクトン；フルオラン、たとえば、2'-アニリノ-6'-ジエチル



または式 XVI



の化合物。

3 [発明の詳細な説明]

本発明は、新規な置換(フェニルスルホニル)メタン、とくに[(アリール)(インドリル)(アリールスルホニル)]メタン、[(ヘテリル)(インドリル)(アリールスルホニル)]メタン、[(アルキル)(インドリル)(アリール

アミノフルオランおよび2'-ジベンジルアミノ-6'-ジエチルアミノフルオラン；ミクラー(Michler)のヒドロールのアリールスルフィネート塩；および種々の他のタイプの、商業的に受け入れられているカーボンレスコピー系に普通に用いられている無色の前駆物質、たとえば、米国特許2,712,507、2,800,457、3,041,289および4,000,087に示されているもの。先行技術の色形成剤の多くは1または2以上の欠点、たとえば、低い着色力、劣った光安定性、低い耐昇華性、標準のオフィス用コピー機、たとえば、ゼロックス型のコピー機における色現像した形の低い複写能力、および普通の有機溶媒中の低い溶解性に悩まされ、後者の欠点はそれゆえ感圧複写系における使用に対して十分な濃度のマイクロカプセル化した溶液を得るためには特殊な高価な溶媒を使用することを必要とする。

Licari および Dougherty は、Journal of the American Chemical Society、76 4039 (1954) 中に、グラミンおよび対応するスルフィ

ン酸またはその塩からの3-インドールメチルフェニルスルホンおよび3-インドールメチルP-トルエンスルホンの製造および物理的性質を記載している。これらの化合物は制菌特性または植物生長因子特性を有することが示されている。

Hellmann および Müller は、Chemische Berichte, 98, 638(1965) 中に、酢酸とN,N-ジメチルホルムアミド中の活性水素含有インドール、パラホルムアルデヒドおよびスルフィン酸ナトリウム塩の相互作用からの3-ベンゾールスルホニルメチルインドール、3-[P-トルオールスルホニルメチル]インドールおよび3-[P-クロロベンゾールスルホニルメチル]インドールの製造および物理的特性を記載している。これらの化合物の実用性について示されている。

他の先行技術には、次のものが包含される：Treibo および Herrmann は、Hoope-Seyler's Zeitschrift fuer Physiologische Chemie 299, 168-185(1955)[Chemical Abstracts 50:944i(1956)] 中に(2-メチル-3-イン

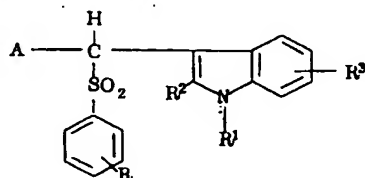
ドリル)(P-ジメチルアミノフェニル)メタンパーコレートの製造および物理的特性を記載しており、米国特許3,995,088は、なかでも、常態で無色のロイコメチレン染料を開示しており、米国特許3,193,404はスルフィン酸およびベンズヒドロールの相互作用から誘導された一連の常態で無色の染料塩を開示しており、ドイツ国公開明細書2,243,322は、なかでも、置換ジフェニルメタンの酸化、引き続く式ZM(ここでZはアリールスルホニルであることができそしてMは水素、またはナトリウム、カリウムもしくはアンモニウムの陽イオンである)化合物との反応により生成するといわれる化合物を開示しており、ドイツ国公開明細2,208,611は酸性媒体中の適当なロイカラミンおよびスルフィン酸の縮合による一連の化合物の製造法を開示しており、そしてHinsberg は、Chemische Berichte, 50, 468-473(1917)中で、希塩酸中の4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドロールとベンゼンスルホン酸との反応によるフェニル-〔4, 4'-ビス

(ジメチルアミノ)ベンズヒドリル)スルホンの製造および物理的性質を記載している。

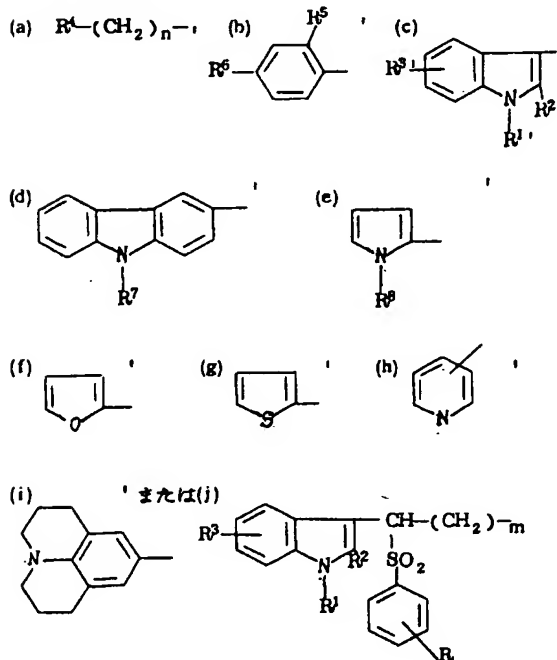
さて、われわれは、前述の Licari および Dougherty によりそして Hellmann および Müller により、記載されたタイプの化合物のクラスは熱暴露により着色物質に容易に変わることを見出した。この性質により、それらの化合物は記録系および複写系において使用されるような熱マーキング系に混入するために有用である。

本発明は、感圧複写系および熱マーキング系における前駆物質として有用である新規な(フェニルスルホニル)メタンを提供する。これらの化合物は、きわめてすぐれた着色力およびゼロックスコピー能力、および普通の溶媒中の高上した溶解性を有する着色した像を発現する。

本発明の1つの面は、式I



式中Aは



を表わし、

Rは水素、 C_1 - C_{12} アルキル、 C_1 - C_3 アルコキシ、

ハロ、ニトロまたはアセトアミドの1つまたは2つを表わし。

R^1 および R^1 のおのおのは水素、 $C_1\sim C_{18}$ アルキル、 $C_2\sim C_4$ アルケニル、ベンジルまたはベンゼン環がハロまたは $C_1\sim C_3$ アルキルの1つまたは2つで置換されたベンジルを表わし。

R^2 および R^2 のおのおのは水素、 $C_1\sim C_3$ アルキルまたはフェニルを表わし。

R^3 および R^3 のおのおのはそれらのそれぞれのインドリル系の5または6-位置に存在し、そして水素、 $C_1\sim C_3$ アルキル、 $C_1\sim C_3$ アルコキシ、ハロまたはニトロの1つまたは2つを表わし。

R^4 は水素またはメチルを表わし。

R^5 は水素、アルキルが非第三 $C_1\sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1\sim C_3$ アルキル、 $C_1\sim C_4$ アルコキシまたはハロを表わし。

R^6 は水素、 $C_1\sim C_3$ アルキル、 $C_1\sim C_3$ アルコキシ、ハロ、アルキルが非第三 $C_1\sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第三 $C_1\sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環におい

てハロまたは $C_1\sim C_3$ アルキルの1つまたは2つによつて置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを表わし。

R^7 および R^8 は水素、 $C_1\sim C_3$ アルキルまたはフェニルを表わし。

n は0~10の整数を表わし、ただし n が0でありかつ R^9 が水素またはメチルであるとき、 R^7 、 R^8 および R^9 は同時に水素であることはできず、そして

m は0~6の整数を表わす。

の〔A〕-(1- R^1 -2- R^2 -5/6- R^3 -3-インドリル)(R^4 -フェニルスルホニル)メタンに関する。

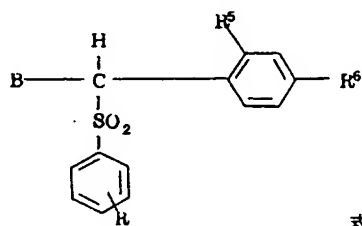
便宜上、式I内にはいる化合物の種々の部分群を以後基Aの式に基づいて異なる式の番号で、次のように表わす：

基Aの式	式の番号
(a)	X
(b)	II
(c)	III

(d)	IV
(e)	V
(f)	VI
(g)	VII
(i)	IX
(j)	XI

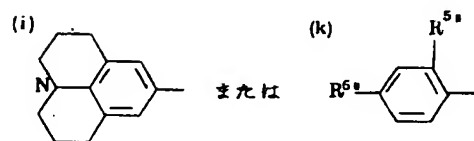
その上、式IにおけるAがグループ(h)にあるとき、それは好ましくは β -ピリジル基であり、これらの2-ピリジル化合物を以後式IIの化合物という。

本発明の他の面は、式II



式II

式中Bは式



を有し。

R 、 R^5 および R^6 は式Iにおいて上に定義したとおりである。

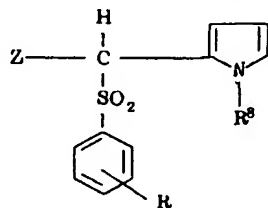
R^5 は水素、アルキルが非第三 $C_1\sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1\sim C_3$ アルキル、 $C_1\sim C_4$ アルコキシまたはハロを表わし。

R^6 は水素、 $C_1\sim C_3$ アルキルまたはハロを表わし、そして R^5 または R^5 がジアルキルアミノである場合、 R^6 はジアルキルアミノ(ここでアルキルが非第三 $C_1\sim C_4$ アルキルである)またはN-アルキルベンジルアミノ(ここでアルキルが非第三 $C_1\sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは $C_1\sim C_3$ アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよい)を表わすこともでき、そして R^5 または R^5 が水素以外である場合、 R^6 は $C_1\sim C_3$ アルコキシを表わすこともできる。

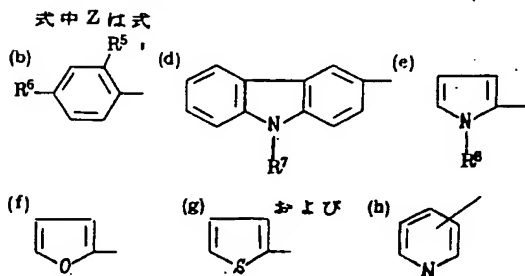
の〔(a) (2-R⁵-4-R⁶-フェニル) (R-フェニルスルホニル)〕メタンに関する。

便宜上、Bが式(k)をもつ式Ⅹの化合物を以後式Ⅹの化合物と呼び、一方Bが式(i)をもつ式Ⅹの化合物を式Ⅳの化合物と呼ぶ。

本発明のほかの面は、式XVI



式XVI



ここで使用するように、「C₁~C₃アルキル」「C₁~C₁₂アルキル」および「C₁~C₁₈アルキル」という語は、飽和の1価の直鎖または分枝鎖の脂肪族炭化水素基、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、1-ブチル、アミル、1-メチルブチル、3-メチルブチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、3-エチルヘプチル、ノデシル、ノウンデシル、ノドデシル、ノトリデシル、ノテトラデシル、ノペンタデシル、ノヘキサデシル、ノヘプタデシル、ノオクタデシル、1,3,5-トリメチルヘキシル、1,5-ジメチル-4-エチルヘキシル、5-メチル-2-ブチルヘキシル、2-プロピルノニル、2-ブチルオクチル、2-ペンチルノニル、1,2-ジメチルヘキサデシルなどを意味する。

「C₁~C₃アルコキシ」および「C₁~C₄アルコキシ」という語は、飽和の、非環式の、直鎖または分枝鎖の基、たとえば、メトキシ、エトキシ、プロポ

キシ、イソプロポキシ、ブトキシ、Sec-ブトキシ、イソブトキシおよび1-ブトキシを包含する。

ここで使用するように、「C₂~C₄アルケニル」という語は、飽和の1価の直鎖または分枝鎖の脂肪族炭化水素基、たとえば、エチニル(またはビニル)、2-プロペニル(またはアリル)、1-メチルエチニル(またはイソプロペニル)、2-メチル-2-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-ブテニルおよび3-ブテニルを意味する。

便宜上、Zが式(b)、(g)、(f)をもつ式XVIの化合物を以後それぞれ式XVII、XVIII、XIXおよびXXの化合物と呼ぶ。

ここで使用する語「ハロ」はクロロ、フルオロ、ブロモおよびヨードを包含する。クロロは比較的成本が低く、必要なクロロ置換中間体の製造が容易であるため、そして他のハロゲンハロよりすぐれた特定の利点を与えないため、好ましいハロ置換基である。しかしながら、他の前述のハロ置換基も満足すべきものである。

アルキルが「非第三C₁~C₄アルキル」であるジアルキルアミノという語は、直鎖または分枝鎖であつてもよい飽和非環式基、たとえば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、イソブチルアミノなどを意味する。

ここで使用するように、「C₂~C₄アルケニル」という語は、飽和の1価の直鎖または分枝鎖の脂肪族炭化水素基、たとえば、エチニル(またはビニル)、2-プロペニル(またはアリル)、1-メチルエチニル(またはイソプロペニル)、2-メチル-2-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-ブテニルおよび3-ブテニルを意味する。

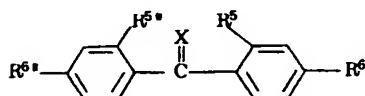
Aが式(a)~(i)を有する式Iの化合物は、ほぼ等分子比率で対応する1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドールをR-フェニルスルフィン酸および対応する式A-CHOのアルデヒドと触媒の存在で相互反応させることからなる第1方法によつて製造でき、ここでA、R、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ およびnは上に定義したとおりである。

Aが式(j)をもつ式Iの化合物(式XIの化合物)は、ほぼ2分子の比率の対応する1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドールをほぼ2分子当量の対応

する R-フェニルスルフィン酸およびほぼ 1 分子当量の式 $(CH_2)_m(CHO)_2$ の対応するアルデヒド、または適当な 2、5-ジ(C₁-C₃アルコキシ)テトラヒドロフランと触媒の存在で相互反応させることからなる第 2 方法によつて製造でき、ここで R、R¹、R²、R³ および m は式 I について上に定義したとおりである。

式 VIII の化合物は、ほぼ等分子比率で適当な 2-R⁵-4-R⁶-ベンズアルデヒドを適当な式 B-H の化合物および適当な R-フェニルスルフィン酸と触媒の存在で相互作用させることからなる第 3 方法によつて製造できる。

別法として、式 VIII のこれらの新規な化合物は、ドイツ国公開明細書 2,243,322 および 2,208,611 および前述の Hinsberg の文献の方法に類似する第 4 方法により、すなわち、式



ここで C=X は C=O、CHNH₂ または CHOH

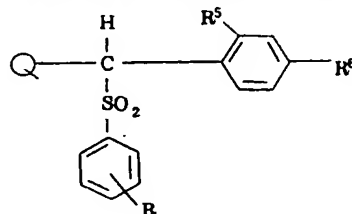
ルが非第三 C₁-C₄ アルキルであるジアルキルアミノ、C₁-C₃ アルキル、C₁-C₄ アルコキシまたはハロを表わし、そして R⁶ および R^{6'} は水素、C₁-C₃ アルキル、C₁-C₃ アルコキシ、ハロ、アルキルが非第三 C₁-C₄ アルキルであるアルキルアミノまたはアルキルが非第三 C₁-C₄ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは C₁-C₃ アルキルの 1 つまたは 2 つにより置換されているもよい N-アルキルベンジルアミノを表わす、の化合物は、R-フェニルスルフィン酸と対応する 2-R⁵-4-R⁶-ベンズアルデヒドおよび対応する式 Q-H の化合物または対応する 2-R⁵-4-R⁶-ベンゼンおよび対応する式 Q-CHO の化合物とから、製造できる。

式 XVI の化合物は、ほぼ等モル割合で対応する 1-R⁸-ピロールを R-フェニルスルフィン酸および式 Z-CHO のアルデヒドと触媒の存在で相互作用させることからなる第 5 方法によつて製造でき、ここで Z は上に定義したとおりであり、そして R および R⁸ のおのおのは式 XVI において与えたと

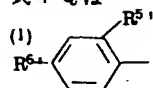
を表わす、

の 2-R⁵-4-R⁶-2'-R^{5'}-4'-R^{6'}-ジフェニルメタン誘導体を対応する式 R-C₆H₄-SO₂H のフェニルスルフィン酸と相互作用させることによつて製造できる。

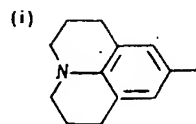
また、前述の第 3 方法を用いて式 XV



式中 Q は



または



を有し、R は水素、C₁-C₁₂ アルキル、C₁-C₃ アルコキシ、ハロ、ニトロまたはアセトアミドの 1 つまたは 2 つを表わし、R⁵ および R⁶ は水素、アルキ

同一のそれぞれの意味を有する。

式 I ~ XX の化合物を製造する前記方法において、アルデヒド官能は芳香族の A、B、Q または Z 部分上にあるいはインドール、フェニルまたはピロリル部分上に存在することができる。換言すると、CHO- は上に定義したように A、B、Q または Z のための基 (b) ~ (k) のすべてに結合できる。

前述の第 1、第 3 および第 5 の方法および第 2 の方法の変法は、便利には後記のような反応媒体たとえば低級炭化水素鎖のアルコールまたは N、N-ジメチルホルムアミド中で、後記のものから選ばれた触媒の存在で 5 ~ 150 °C の範囲の温度においてほぼ 1 ~ 35 時間実施する。こうして得られた式 I、XV または XVI の生成物は、生成物が反応媒体中に不溶性である場合偏過により、あるいは塩基性物質、たとえば、トリエタノールアミンまたは水酸化アンモニウムを添加してメタン化合物を沈殿させることにより、単離できる。別法として、反応混合物を水または希水性塩基、たとえば水酸化アンモニウム中に注ぎ入れ、そして

メタン化合物を隔過により単離するか、あるいは有機溶媒、たとえば、クロロベンゼンまたはトルエンで抽出し、次いで有機溶媒を蒸発して生成物を残留物として残すことができる。単離したメタン化合物は普通的手段、たとえば、粉碎、再結晶または適当な有機液体による再スラリー化によつて精製できる。

他方において、2、5-ジ(C₁-C₃アルコキシ)テトラヒドロフランを用いる本発明の第2方法の変法は、便利には後記のものから選んだ反応媒体中で後記のものから選んだ触媒、たとえば、塩酸の存在で5〜50℃の範囲の温度においてほぼ1〜18時間実施する。こうして得られた口、4-ビス(1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-インドリル)-1、4-ビス(R-フェニルスルホニル)ブタンは隔過により単離できる。

前述の方法において出発物質として要求される脂肪族、芳香族および複素環式アルデヒドは、古いよく知られたクラスの化合物を構成し、それらの多くは商業的に入手できるか、あるいは技術的によ

く知られた普通の合成法によつて容易に得られる。本発明の方法を実施するときには有用な脂肪族、芳香族および複素環族のアルデヒドの例は、次の通りである：ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、2-クロロベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、4-メトキシベンズアルデヒド、2-ブロモベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2-エトキシベンズアルデヒド、4-エトキシベンズアルデヒド、2-フルオロベンズアルデヒド、4-イソプロピルベンズアルデヒド、2、4-ジメトキシベンズアルデヒド、2-クロロ-4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、3-エトキシ-4-メトキシベンズアルデヒド、2-メトキシ-4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、2-メトキシ-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、4-ベンジルアミノベンズアルデヒド、5-メトキシインドール-3-カルボキシアルデヒド、4-(N-メチルベンジルアミノ)ベンズアルデヒド、

インドール-3-カルボキシアルデヒド、N-メチルピロール-2-カルボキシアルデヒド、2-ビリジンカルボキシアルデヒド、3-ビリジンカルボキシアルデヒド、4-ビリジンカルボキシアルデヒド、ピロール-2-カルボキシアルデヒド、2-4-オフェンカルボキシアルデヒド、N-エチル-3-カルバゾールカルボキシアルデヒド、2-メチル-1-n-オクチルインドール-3-カルボキシアルデヒド、1-n-ブチル-2-フェニルインドール-3-カルボキシアルデヒド、9-ホルミルジユロリジン、4-(N-エチルベンジルアミノ)ベンズアルデヒド、1、2-ジメチルインドール-3-カルボキシアルデヒド、1-エチル-2-フェニルインドール-3-カルボキシアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、2-メチル-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、1-エチル-2-メチルインドール-3-カルボキシアルデヒド、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、デコナール、ヘキサナール、ヘプタアルデヒド、オクチル

アルデヒド、プロピオンアルデヒド、バレールアルデヒド、グルタルアルデヒドおよびノニールアルデヒド。

第1および第2の反応に要求される1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドール化合物と第5方法において要求される1-R³-ピロールは、技術的によく知られた普通の方法によつて容易に得られる。古いよく知られたクラスの化合物を構成する。このクラスの化合物の例は、次の通りである：インドール、1-メチルインドール、2-メチルインドール、1、2-ジメチルインドール、1-エチル-2-メチルインドール、2-フェニルインドール、1-プロピル-2-メチルインドール、1-ベンジル-2-メチルインドール、1-ブチル-2-メチルインドール、1-オクチル-2-メチルインドール、2-エチル-5-メチルインドール、1-ベンジル-5-フルオロインドール、1-メチル-6-ニトロインドール、5-メトキシ-1-ブチルインドール、1-アリル-2-メチルインドール、1、2-ジメチル-6-ニトロ

インドール、1-(4-クロロベンジル)-2-メチル-5-ニトロインドール、2-エチルインドール、2-エチル-1-メチルインドール、1-イソプロピルインドール、2-イソプロピルインドール、1-メチル-5-ブロモ-6-ニトロインドール、2,5,6-トリメチルインドール、1-イソブチル-2-メチルインドール、6-ブロモ-2-メチルインドール、1-ヘキシルインドール、1-(2,5-ジメチルベンジル)-2-メチルインドール、2-プロピルインドール、6-クロロ-2-フェニルインドール、1-(2-エチルヘキシル)-2-メチルインドール、1-(2,6-ジクロロベンジル)-2-メチルインドール、1-ビニル-2-メチルインドール、2-エチル-6-メチルインドール、6-フルオロ-1-ベンジルインドール、1-(4-プロモベンジル)-2-イソプロピルインドール、1-(3-クロロベンジル)-2-エチルインドール、5-クロロ-1-ベンジルインドール、1-(2-フルオロベンジル)-2-メチルインドール、

5-ヨード-1-(1-メチルヘキシル)インドール、5,6-ジメトキシインドール、1-(2-メチルベンジル)-2-メチルインドール、5,6-ジクロロ-2-フェニルインドール、1-イソアミルインドール、1-[3-(2-メチル)-1-プロベニル]-2-メトキシインドール、ピロール、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-プロピルピロール、N-イソプロピルピロール、N-フェニルピロール、カルバゾール、9-メチルカルバゾール、9-エチルカルバゾール、9-プロピルカルバゾール、9-イソプロピルカルバゾール、および9-フェニルカルバゾール。

本発明の方法において要求されるベンゼンスルフィン酸および置換ベンゼンスルフィン酸は、古くかつよく知られたクラスの化合物を形成する。さらに、スルフィン酸は不安定であり、ある期間貯蔵できないことはよく知られている。一般に、本発明の方法においては、スルフィン酸は反応媒体中に、スルフィン酸のアルカリ金属、アルカリ

土類金属またはアンモニウムの塩を触媒で酸性にすることによつて、その場で発生させる。アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムの塩は、技術的によく知られた普通の方法によつて容易に得ることができる。たとえば、塩化ベンゼンスルホン酸を亜硫酸ナトリウムおよび重炭酸ナトリウムと水中で相互作用させて望むベンゼンスルフィン酸ナトリウムを生成する。その塩自体は安定であり、反応に必要とされるまで貯蔵できる。塩化ベンゼンスルホニルは、オキシ塩化リンをベンゼンスルホン酸またはその塩に作用させて容易に得ることができる。これらのベンゼンスルホン酸の製造において有用な塩化ベンゼンスルホニルの例は、次のとおりである：塩化ベンゼンスルホニル、塩化P-トルエンスルホニル、塩化P-プロモベンゼンスルホニル、塩化P-クロロベンゼンスルホニル、塩化4-クロロ-3-ニトロベンゼンスルホニル、塩化2,5-ジクロロベンゼンスルホニル、塩化3,4-ジクロロベンゼンスルホニル、塩化2,4-ジメチルベンゼンスル

ホニル、塩化2,5-ジメチルベンゼンスルホニル、塩化2,4-ジニトロベンゼンスルホニル、塩化P-フルオロベンゼンスルホニル、塩化P-ヨードベンゼンスルホニル、塩化Q-ニトロベンゼンスルホニル、塩化m-ニトロベンゼンスルホニル、塩化P-ニトロベンゼンスルホニル、塩化4-メトキシベンゼンスルホニル、塩化P-アセトアミドベンゼンスルホニル、および塩化P-デシルベンゼンスルホニル。

本発明の第3方法に要求される、式B-HおよびQ-Hで表わされる芳香族および複素環族の化合物は、技術的によく知られた普通の方法によつて容易に得られる。古くかつよく知られたクラスの化合物を構成する。これらのクラスの例は、通のとおりである：N-ベンジル-N-Sec-ブチルアニリン、N-ジ-sec-ブチルアニリン、N,N-ジエチル-3-イソプロピルアニリン、N,N-ジイソブチルアニリン、N,N-ジエチル-3-プロポキシアニリン、N,N-ジイソプロピルアニリン、N-イソプロピル-N-メチルアニリ

ン、N-メチル-N-プロピルアニリン、N、N、N'、N'-テトラブチル-m-フェニレンジアミン、N、N-ジプロピル-Q-アニシジン、N-イソブチル-N-エチルアニリン、N、N、N'、N'-テトラエチル-m-フェニレンジアミン、N-プロピル-N-エチルアニリン、N、N-ジエチル-3-エチルアニリン、N-ベンジル-N-sec-ブチル-3-プロポキシアニリン、N、N-ジメチル-m-トルイジン、ジユロリジン、N、N、N'、N'-テトラメチル-m-フェニレンジアミン、N、N-ジブチルアニリン、N、N-ジエチル-3-エトキシアニリン、N、N-ジエチル-m-アニシジン、N、N-ジメチルアニリン、N-ベンジル-N-エチルアニリン、N、N-ジエチル-m-トルイジン、N、N-ジエチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、N-ベンジル-N-メチルアニリン、N-ベンジル-N-プロピルアニリン、N、N-ジメチル-3-プロモアニリン、N、N、N'、N'-テトライソプロピルアニリン、N、N-ジブチル-3-フルオロアニリン、

N-ベンジル-N-メチル-3-エチルアニリン、N、N、N'、N'-テトラ-sec-ブチル-m-フェニレンジアミン、N-ベンジル-N-ブチル-3-ヨードアニリン、およびN、N-ジイソプロピル-3-クロロアニリン。

ここで使用するように「触媒」という語は、アルデヒド部分を活性化し、それをいつそう置換を受けやすくする物質を意味する。これらの触媒のうちには、酸性ハロゲン化物ルイス酸触媒、プレンスデス酸触媒、酸性酸化物触媒、酸性陽イオン交換樹脂触媒、および反応媒体中で部分的に加水分解して酸性条件を形成できる有機または無機の物質がある。触媒の例は、次のとおりである：臭化水素酸、塩酸、ヨード水素酸、硫酸、リン酸、硝酸、フルオロホウ酸、過塩素酸、アリアルスルホン酸およびアルキルスルホン酸、たとえば、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、ギ酸、酢酸、グリコール酸、乳酸、プロピオン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、マロン酸、クエン酸、フマル酸、

安息香酸、サリシル酸、ピクリン酸、トリメリット酸、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化亜鉛、塩化第二スズ、三塩化リン、五塩化リン、三フッ化ホウ素エーテレート、オキシ塩化リン、塩化チオニル、酸化第二鉄、酸化アルミニウム、五酸化リン、塩化ベンゾイル、過酸化ベンゾイル、フッ化カリウム、スルホン化石炭、スルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂、スルホン化ジビニルベンゼン橋かけ重合体、およびカルボキシル、フェノール基またはアルミノシリケート骨組構造を有する交換体。さらに、反応に参加するスルフィン酸はある場合に触媒として作用し、こうして特別な触媒の反応への添加を省略できる。

ここで使用する「反応媒体」という語は、反応成分を分散し、部分的に溶解するか、または完全に溶解することにより、これらの反応成分に流動性の媒体を提供して反応成分を相互作用させて望むメタン化合物を生成させることができる、非溶媒または溶媒を意味する。「反応媒体」として単独でまたは組み合わせて使用できる化合物の例は、

次のとおりである：メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、クロロベンゼン、1-エチル-2-メチルインドール、アセトニトリル、エチレンジクロリド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアニリン、イソプロピルクラウンエーテルおよび水。

本発明は、5種類の前述の方法のいずれかによつて製造された、前記式I-XXのいずれか1つの化合物にその範囲が及ぶ。

また、本発明は、式I-IVおよびXVI-XXのいずれか1つの化合物を色形成物質として含有する感圧性のカーボレス複写系または熱マーキング系に関する。1つのこのような系は感圧性転写シートからなり、電子受容層を有する受容シートとともに使用するために適合し、そして式I-IVおよびXVI-XXの1つの少なくとも1種の

化合物からなる色形成物質の液状溶液を含有する圧力開裂性マイクロカプセルの層で1つの側面が被覆された支持シートを含む。他のこのような系は無応答性記録材料からなり、式I-XIVおよびXVI-XXの1つの少なくとも1種の色形成化合物と酸性現像剤とからなる混合物を含有する層で1つの側面が被覆された支持シートを含む、それらは熱を加えたとき色形成化合物と酸性現像剤との間でマーク形成反応を起こすように配置されている。

また、式Xの化合物は、酸性現像剤を用いないで該化合物で処理した紙を加熱した鉄筆または加熱したタイプと接触したとき、赤ないし紫色の色相の着色された像を生成することがわかった。本発明のこのグループの化合物は、ビスフェノールAのような酸性現像剤の混入を必要とする熱複写系に用いられる化合物よりも、着色された像の生成にただ1種の成分を含有する熱コピー系を提供するという点において、決定的に有利である。こうして、本発明は、色形成物質として、式X(こ

こでR、R¹、R²、R³、R⁴およびnのおのおの上記に与えた同一のそれぞれの意味をする)の[R⁴-(CH₂)_n](1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-インドリル)(R-フェニルスルホニル)メタンを含有する熱紙マーキング系を提供する。

式I-XIVおよびXVI-XXの新規な化合物は、描いた形態において本質的に無色である。酸性媒、たとえばシリカゲルと、あるいは感圧カーボンレス複写系において通常用いられる種類の1種、たとえば、シルトン粘土またはフェノール樹脂と接触させると、式I-XIVおよびXVI-XXの化合物は良いしきわめてすぐれた着色力の黄から青味赤ないし赤味紫色の着色像を発現し、そしてきわめてすぐれたゼログラフコピー能力と高上した普通の有機溶媒中の溶解性を有する。こうしてこれらの化合物は無色の前駆物質、すなわち、感圧カーボンレス複写系における色形物質として使用するためにとくに適する。より暗色の紫色は容易にコピーできる像をつくるために色形成剤として単独で使用でき、これに対して黄、赤および青の

色は他の色形成剤と混合してトナーとして使用して、望ましくはゼログラフ手段に容易にコピーできる無彩色の像を生成できる。

本発明の化合物は、カーボンレス複写分野で知られている商業的に受け入れられた系のいずれにも混入できる。このような用途の典型的な技術は次のとおりである。必要に応じて他の色形成剤と混合して、適当な溶媒中で、式I-XIVおよびXVI-XXの1種または2種以上の無色の前駆化合物を含有する溶液も、よく知られた方法で、たとえば、米国特許3,649,649、3,429,827および4,000,877中に記載するような方法でマイクロカプセル化する。マイクロカプセルを適当な結合剤の助けによりシートの裏面に被覆し、そして被覆した転写シートをそれからマニホールド中にマイクロカプセルを被覆した側面を電子受容物質、たとえば、シルトン粘土またはフェノール樹脂で被覆した受容シートと接触させて、組み合わせる。鉄筆、タイプライターまたは筆記もしくは印刷の他の形態により及ぼされるような、マニホールド

加わった圧力は、裏面のカプセルを開裂する。開裂したマイクロカプセルから解放された色形成物質の溶液は、受容シートへ流れ、そしてその上の酸性媒と接触すると、すぐれた着色力の黄ないし赤味紫に着色した像を形成する。もちろん、この適用方法の変法も利用できることは明らかである。たとえば、マニホールド中の受容シートは交互に主題化合物で被覆でき、そして酸性現像剤をマニホールド中の一番上のシートの裏面に塗布したマイクロカプセル中に含有させることができ、あるいは受容シートは酸性現像剤とマイクロカプセル化した色形成剤との両方を含有する混合物で被覆できる。

また、式I-XIVおよびXVI-XXの化合物を米国特許3,539,375中に記載されているような熱紙、すなわち、加熱された鉄筆または加熱されたタイプと接触するとき着色された像を生成する紙において一般に使用される種類の酸性現像剤、たとえば、ビスフェノールAと均質に混合し、この混合物を加熱したとき、本発明の使用する特定

の化合物に依存して、黄かの赤味紫へ変化する色相の像を生成することがわかった。酸性現像剤、たとえば、ビスフェノールAと混合して加熱すると、深い色を生ずる式I-XIVおよびXVI-XXの化合物の能力は、熱紙をこの分野で一般的に知られている方法のいずれかにおいて加熱した鉄等または加熱したタイプと接触することによつてオリジナルコピーまたは複製コピーを製造するいずれの場合にも、熱紙マーキング系において、それらの化合物を有用とする。

化学技術分野の熟練者にはもちろん理解されるように、本発明の化合物は少なくとも2つの互変異性体、すなわち、スルホンまたはスルフィン酸エステルとして存在でき、そして表わすことができる。しかしながら、赤外および核磁気共鳴分光分析により、この式で描かれた構造、すなわち、スルホンまたはスルホン誘導体はここに記載した反応条件から存在する最もありそうな形であることが確立された。

本発明の化合物の分子構造は、合成法およびそ

の赤外および核磁気共鳴スペクトルの研究に基づいて割り当てた。

次の実施例により、本発明をさらに説明する。すべての融点は補正されていない。

実施例1

175.0 mlのエチルアルコール、275.0 mlの濃塩酸、30.4 g (0.15モル)の86.4%のP-トルエンスルフィン酸ナトリウムおよび18.5 g (0.125モル)のP-ジメチルアミノベンズアルデヒドの、ほぼ5℃に冷却し、かきまぜた混合物に、19.5 g (0.113モル)の91.2%の1-エチル-2-メチルインドールをゆつくり加えた。生ずる混合物も周囲温度ではぼ3時間30分間かきまぜ、その間色は青から黄に変化した。この混合物のPHは40.0 gのトリエタノールアミンの添加によりほぼ8に調整し、室温ではぼ20分間かきまぜた後、温度を55~60℃に上げ、その温度をほぼ20分間維持する。ほぼ10℃に冷却後、分離したピンク色の固体を濾過により集め、100.0 mlの冷エチルアルコールで洗う。次いでこの固体を

350.0 mlの水と10.0 gのトリエタノールアミンとの混合物中に周囲温度ではぼ30分間けん濁し、濾過により集め、まず150.0 mlの3%のトリエタノールアミン水溶液、最後に150.0 mlの水で洗った。40℃で真空乾燥後、42.2 gの〔(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホン)〕メタン〔式II: R=4-CH₃; R¹=C₂H₅; R²=CH₃; R³=R⁵=H; R⁶=N(CH₃)₂〕が得られ、これは155℃で軟化、そして159~161℃で溶融する。

有意の赤外の最大は、1310 (SO₂; m) および1145 (SO₂; m) cm⁻¹に現われた。核磁気共鳴スペクトル分析は、割り当てた構造と一致した。

この生成物のトルエン溶液を酸性粘土、シリカゲルまたはフェノール樹脂と接触させると、青味赤色の像を発現した。

実施例2

かきまぜながら、3.8 g (0.025モル)のP-ジメチルアミノベンズアルデヒドを、5.0 ml

の濃塩酸、35.0 mlのエチルアルコール、9.6 g (0.03モル)の55.6%のD-トルエンスルフィン酸ナトリウムおよび2.9 g (0.025モル)の1, 2-ジメチルインドールの混合物へ加えた。55~60℃に加熱しながらほぼ1時間かきまぜた後、生ずる混合物をほぼ40℃に冷却し、25.0 mlのエチルアルコールを加えた。

次いで、300 mlの水と200 gの氷を混合物にかきまぜながらゆつくり加え、そして生ずる固体を濾過により集め、水洗した。水で湿った濾過ケーキを60.0 mlの冷却したイソプロピルアルコールおよびややアルカリ性条件を維持するために十分な水酸化アンモニウム中に再けん濁した。

5~10℃ではぼ45分間かきまぜた後、けん濁した固体を濾過により再び集め、15.0 mlの新しいイソプロピルアルコールで洗い、45℃で真空乾燥して8.9 gの〔(4-ジメチルアミノフェニル)(1, 2-ジメチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホン)〕メタン〔式II: R=4-CH₃; R¹=R²=CH₃; R³=R⁵=H; R⁶

$=N(CH_3)_2]$ 、淡いピンク～紫色の化合物、融点 $179 \sim 181^\circ\text{C}$ 、が得られた。

有意の赤外の最大は、 $1305 (SO_2; W)$ および $1135 (SO_2; W) \text{ cm}^{-1}$ に現われた。核磁気共鳴スペクトルは割り当てた構造と一致した。

この生成物のトルエン溶液をシリカゲル、酸性粘土またはフェノール樹脂と接触すると、青味～ピンク色の像を発現した。

実施例 3

175.0 ml のエチルアルコール、30.35 g (0.14 モル) の 8.14 名の β -トルエンスルフィン酸ナトリウム、19.5 g (0.112 モル) の 9.12 名の 1-エチル-2-メチルインドールおよび 5.5 g (0.125 モル) のアセトアルデヒドのかきまぜた混合物に、窒素ふん囲気中でかつ水浴で温度をほぼ 5°C に維持しながら、27.5 ml の濃塩酸を滴々加えた。周囲温度でほぼ 4 時間かきまぜた後、分離した白色固体を濾過により集め、少量のエチルアルコールで洗い、一定重量に空気乾燥した。固体をエチルアルコールとメチルアルコールとの

有意の赤外の最大は、 $1290 (SO_2; m)$ および $1138 (SO_2; S) \text{ cm}^{-1}$ に現われた。

この実施例で得られた 0.05 g の生成物と 0.05 g のビスフェノール A との均質に粉碎した混合物を、試験管中でゆつくり加熱した。混合物が $140 \sim 146^\circ\text{C}$ の範囲にわたって溶融するにつれて、白から暗い紫色への色の変化が観察された。

実施例 4

5.0 g (0.043 モル) のインドール、1.5 g (0.05 モル) の β -ホルムアルデヒド、7.65 g (0.043 モル) の β -トルエンスルフィン酸ナトリウム、3.87 ml の水酢酸および 3.66 ml の N、N-ジメチルホルムアミドのかきまぜた混合物を、ほぼ 150°C においてほぼ 4 時間加熱した。次いでわずかに着色した反応混合物をかきまぜながらほぼ 110 ml の水にゆつくり注ぎ入れ、そして 75.0 ml のクロロベンゼンを加えた。ほぼ 20 分後層が分離し、水層を第 2 回目に 75.0 ml の新しいクロロベンゼンで抽出し、分離した。有機抽出液を合わせ、冷水で洗い、分離した。合わせ

特開昭65-33473(16)

熱混合物中に溶かし、3.0 g の脱色用木炭で処理し、溶液を熱時濾過し、次いで周囲温度に一夜片隅に置いた。生ずるスラリーを冷蔵庫にほぼ 2 時間入れた。次いで分離した固体を濾過により集め、500.0 ml のエチルアルコールで洗い、空気乾燥すると、17.8 g の [(メチル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン [式 X: $R = 4-CH_3$; $R^1 = C_2H_5$; $R^2 = CH_3$; $R^3 = R^4 = H$; $n = 1$] 淡黄色の固体、融点 $140 \sim 142^\circ\text{C}$ 、紫色を発現する、が得られた。

有意な赤外の最大は、 $1290 (SO_2; m)$ および $1138 (SO_2; m) \text{ cm}^{-1}$ に現われた。

分析: $C_{20}H_{23}NO_2S$ についての

計算値: C70.38; H6.75; N4.11; S9.38

実測値: C70.58; H6.94; N4.15; S9.28

上の再結晶からの濾液をほぼ 500 ml に濃縮し、冷却し、固体を濾過により集め、乾燥して、9.3 g の生成物の第 2 収量が得られ、この生成物を $140 \sim 151^\circ\text{C}$ の範囲にわたって溶融した。

たクロロベンゼン層から固体が分離し、濾過により集め、乾燥すると、2.18 g の [(3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン [式 X: $R = 4-CH_3$; $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$; $n = 0$] が、白色固体、融点 $152 \sim 153^\circ\text{C}$ 、暗い紫色を発現する、として得られた。

赤外スペクトルは、 $1142 (SO_2; m) \text{ cm}^{-1}$ に有意の最大を有した。核磁気共鳴スペクトルは割り当てた構造と一致した。

この生成物と等重量のビスフェノール A との均質に粉碎した混合物は、 $150 \sim 155^\circ\text{C}$ の範囲にわたって深い紫色を熱的に発現した。

実施例 5

3.5 g (0.026 モル) の 2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン、9 g (0.05 モル) の 8.9 名の 1-エチル-2-メチルインドール、15 g (0.073 モル) の 8.64 名の β -トルエンスルフィン酸ナトリウムおよび 175.0 ml のエチルアルコールの室温のかきまぜた混合物に、15.0 ml の濃塩酸をゆつくり加えた。この混合物を室温で

はぼ3時間かきまぜ、形成した固体を濾過により集め、200 ml のエチルアルコールで洗った。乾燥後、17.9 g の[α 、 ω -ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)- α 、 ω -ビス(4-メチルフエニルスルホニル)]ブタン〔式 XI: $R=4-CH_3$; $R^1=C_2H_5$; $R^2=CH$; $R^3=H$; $m=2$ 〕、灰色の固体、融点174~175℃、深い青-黒色を発現する、が得られた。

赤外スペクトルにおいて、1308 (SO_2 ; m) および1142 (SO_2 ; m) cm^{-1} において有意の最大が現われた。核磁気共鳴スペクトルは、割り当てた構造と一致した。

実施例 6

75.0 ml のエチルアルコールおよび39.1 g の90%のメタンスルホン酸の溶液に、室温においてかきまぜながら、25.1 g (0.12 モル) の85%のトールエンスルフィン酸ナトリウム、14.5 g (0.12 モル) のN、N-ジメチルアニリンおよび14.9 g (0.1 モル) のp-ジメチルアミノベンズアルデヒドをゆつくり加えた。次い

で反応混合物をかきまぜながら還流温度にほぼ24時間加熱し、次いでほぼ30℃に冷却し、そして225.0 ml のエチルアルコール、70.0 ml の水および10.0 ml の氷酢酸をかきまぜながら混合物に入れた。次いで、34.0 ml の濃水酸化アンモニウムをゆつくり加え、温度をほぼ36℃に上昇するにまかせた。冷却し、この混合物をほぼ5℃で2時間かきまぜた後、形成した固体を濾過により集め、連続して、25.0 ml の部分の5.0 ml のエチルアルコール水溶液で2回、100.0 ml の部分の水で3回、そして25.0 ml の部分の5.0 ml のエチルアルコール水溶液で2回洗った。真空乾燥後、31.9 g の淡青色の固体が得られ、これは140~160℃の範囲で溶融した。上で得られた生成物の25 g を80.0 ml のエチルアルコール中ではぼ55℃において2時間再スラリー化することによつて精製した。このスラリーを室温に冷却し、固体を濾過により集め、25.0 ml の部のエチルアルコールで2回洗い、そして乾燥すると、20.7 g の[ビス-(4-ジメチルアミ

ノフェニル)(4-メチルフエニルスルホニル)]メタン〔式 XIII: $R=4-CH_3$; $R^5=R^{5'}=H$; $R^6=N(CH_3)_2$; $R^{6'}=N(CH_3)_2$ 〕、淡青色の固体、融点173~175℃、が得られた。

赤外スペクトルは、1145 (SO_2 ; S) および1302 (SO_2 ; S) cm^{-1} に現われた有意の最大を有した。核磁気共鳴スペクトルは、割り当てた構造と一致した。

この生成物のトルエン溶液を酸性粘度と接触させると、青色の像が発現した。

上の実施例1~6の1つに述べた方法と同様に、下表1に記載する反応成分のほぼ化学量論量をエチルアルコール(または記載する他の溶媒)中で酸の存在で相互作用させて、下表2における式II-XIVおよびXVI-XXの化合物を得た。下に挙げたメタン生成物のおのおのについての核磁気共鳴スペクトルは割り当てた構造に一致した。各生成物のトルエン溶液をシリカゲル、酸性粘土および/またはフェノール樹脂と接触させると示した色の像を発現したが、ただし、カツコ内の色

は生成物を等重量のビスフェノールAと混合し、加熱することによつて生じた。

表 1

実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/B-H/Q-H	スルフィン酸	アルデヒド
7	1	1-エチル-2-メチルインドール	ベンゼンスルフィン酸	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
8	1	"	P-トルエンスルフィン酸	N-メチルピロール-2-カルボキシルアルデヒド
9	2	"	"	アニスアルデヒド
10	2	2-フェニルインドール	"	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
11	2	インドール	"	"
12	2	2,5-ジメチルインドール	"	"
13	2	1-エチル-2-メチルインドール	"	P-クロロベンズアルデヒド
14	2	"	"	P-トルアルデヒド
15	2	"	"	4-(N-エチル-N-ベンジル)ベンズアルデヒド
16	2	"	"	N-エチル-3-カルボキシルカルボキシルアルデヒド
17	2	"	"	ジユロリジンアルデヒド
18	2	"	"	2-フルアルデヒド
19	2	"	"	チオフェン-2-カルボキシルアルデヒド
20	2	"	"	2-ビリジンカルボキシルアルデヒド

表 1 (続き)

実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/B-H/Q-H	スルフィン酸	アルデヒド
21	2	1-エチル-2-メチルインドール	P-トルエンスルフィン酸	1-エチル-2-メチルインドール-3-カルボキシルアルデヒド
22	2	"	"	インドール-3-カルボキシルアルデヒド
23	3	1,2-ジメチルインドール	"	アセトアルデヒド
24	3	2-フェニルインドール	"	"
25	3	インドール	P-トルエンスルフィン酸	アセトアルデヒド
26	3	1-エチル-2-メチルインドール	"	ヘプタアルデヒド
27	3	"	"	グルタルアルデヒド
28	3	"	4-アセトアミドベンゼンスルフィン酸	2-ビリジンカルボキシルアルデヒド
29	3	N-メチルピロール	P-トルエンスルフィン酸	1-エチル-2-メチルインドール-3-カルボキシルアルデヒド
30	3	1-エチル-2-メチルインドール	ベンゼンスルフィン酸	2-チエニルカルボキシルアルデヒド
31	3	"	"	フェエラール
32	3	"	4-クロロベンゼンスルフィン酸	2-チエニルカルボキシルアルデヒド
33	3	"	4-メトキシベンゼンスルフィン酸	" (MeOH; HCl 不存在)
34	3	1,2-ジメチルインドール	"	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド (HCl 不存在)

表 1 (続き)

実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/BH/Q-H	スルフィン酸	アルデヒド
35	4	1-エチル-2-メチルインドール	4-クロロベンゼン スルフィン酸	P-ジエチルアミノベンズアルデヒド
36	4	"	P-ドデシルベンゼン スルフィン酸	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
37	4	"	"	2-チエニルカルボキシルアルデヒド
38	6	N-エチル-N-ベンジルアニリン	P-トルエンスルフィン酸	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
39	6	N,N-ジメチル-3-エトキシアニリン	"	"
40	6	"	"	4-(N-エチル-N-ベンジル) アミノベンズアルデヒド
41	6	N,N-ジエチル-3-メチルアニリン	"	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド
42	6	N,N-ジメチルアニリン	"	" (CH ₃) ₂ CHOH 中)
43	6	N,N-ジメチルアニリン	P-トルエンスルフィン酸	2-クロロ-4-ジメチル アミノベンズアルデヒド
44	6	3-エトキシ-N,N-ジエチルアニリン	"	P-アニスアルデヒド
45	6	N,N-ジエチル-m-フェネチジン	"	4-メチルベンズアルデヒド
46	6	ジユロリジン	"	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド (CH ₃ 中)

表 1 (続き)

実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/B-H	スルフィン酸	アルデヒド
47	-	1-エチル-2-メチルインドール	4-アセトアミドベンゼン スルフィン酸	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド ((CH ₃) ₂ CHOH 中)
48	6	N-エチル-N-ベンジルアニリン	ベンゼンスルフィン酸	"
49	6	N-メチルピロール	P-トルエンスルフィン酸	4-クロロベンズアルデヒド
50	6	"	"	4-メチルベンズアルデヒド
51	6	"	ベンゼンスルフィン酸	4-メトキシベンズアルデヒド
52	6	" (イソプロパノール中の10%の エタノールアミンで抽出)	P-トルエンスルフィン酸	"
53	6	N-メチルピロール	4-アセトアミドベンゼン スルフィン酸	2-チオフェン-カルボキシルアルデヒド
54	6	"	ベンゼンスルフィン酸	"
55	6	" (生成物をイソプロパノール中の 5%のジエタノールアミンで洗う)	P-トルエンスルフィン酸	"
56	6	N-メチルピロール	P-トルエンスルフィン酸	"
57	6	"	"	N-エチル-3-カルバゾールカルボキ アルデヒド

表 2

実施例	式	R	$\begin{smallmatrix} R^1 \\ R^1 \end{smallmatrix} / -$	$\begin{smallmatrix} R^2 \\ R^2 \end{smallmatrix} / -$	$\begin{smallmatrix} R^3 \\ R^3 \end{smallmatrix} / -$	$R^4 - R^5, n, m,$ $R^{5'}, R^{5''}$	IRの最大 cm ⁻¹	融点 ℃.	生成物の色	発現した色
7	II	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂	1310	148-170	-	赤-バイオレット
8	V	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁵ =CH ₃	1148	180	紫-かつ色	黄
9	II	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁵ =H, R ⁶ =CH ₂ O	1310 1140	181-4	淡いオレンジ	淡い黄
10	II	4-CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂	1310 1140	185.5-8	うすいかつ色	バイオレット
11	II	4-CH ₃	H	H	H	R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂	1140	167-9	淡いかつ色	バイオレット -ピンク
12	II	4-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂	1305 1145	106-112	-	ピンク
13	II	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁵ =H, R ⁶ =Cl	1305 1144	146-9	-	黄
14	II	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁵ =H, R ⁶ =CH ₃	1505 1145	138-141	-	黄-緑
15	II	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁵ =H, R ⁶ =N(C ₂ H ₅)- (CH ₂ C ₆ H ₅)	1145	-	グレー	赤-バイオレット
16	IV	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁷ =C ₂ H ₅	1300 1140	168-171	マゼンダ	バイオレット -ピンク
17	IX	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H		1145	-	青	うすい紫
18	VI	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H		1305 1150	144-6	黒	黄

表 2 (続き)

実施例	式	R	$\begin{smallmatrix} R^1 \\ R^1 \end{smallmatrix} / -$	$\begin{smallmatrix} R^2 \\ R^2 \end{smallmatrix} / -$	$\begin{smallmatrix} R^3 \\ R^3 \end{smallmatrix} / -$	$R^4 - R^5, n, m,$ $R^{5'}, R^{5''}$	IRの最大 cm ⁻¹	融点 ℃.	生成物の色	発現した色
19	VII	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H		1140	168-9	白	黄
20	VIII	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H		1140	180-2	ピンク	紫-赤
21	III	4-CH ₃	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	CH ₃ CH ₃	H H		1305 1150	146-152	ピンク	深いオレンジ
22	III	4-CH ₃	CH ₃ H	C ₂ H ₅ H	H H		1280 1135	190-210	ピンク	深いオレンジ
23	X	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	R ⁴ =H, n=1	1300 1145	166-7	白	深い紫
24	X	4-CH ₃	H	C ₂ H ₅	H	R ⁴ =H, n=1	1300 1145	172-4 (分解)	グレー	青
25	X	4-CH ₃	H	H	H	R ⁴ =H, n=1	1290 1141	160-2	ピンク- さけ肉色	暗い赤 (深い赤)
26	X	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁴ =CH ₃ , n=5	1315 1148	-	油状オレンジ	(深い赤)
27	XI	4-CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	m=3	1300 1145	169-170	うすかつ色	深い紫
28	VIII	CH ₃ CONH	C ₂ H ₅	CH ₃	H	1320	214.8- 215.9	白	黄
29	V	H	C ₂ H ₅	H	H	R ⁷ =CH ₃	1302	175.5- 176.5	ピンク	黄
30	VII	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	1300 1145	119.5- 124	赤-バイオレット	深い黄

表 2 (続き)

実施例	式	R	$\frac{R^1}{R^1'}$	$\frac{R^2}{R^2'}$	$\frac{R^3}{R^3'}$	$R^4 - R^5, n, m,$ R^5', R^6'	IRの最大 cm^{-1}	融点 $^{\circ}C$	生成物の色	発現した色
31	VI	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	1300 1145	123.5- 125	赤- バイオレット	黄
32	VII	4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	H	1310	130-5	淡いピンク	黄
33	VII	4-CH ₃ O	C ₂ H ₅	CH ₃	H	1305	150-1	白	黄
34	II	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	H	R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂	1305 1300	163-6	淡いピンク	青味-赤
35	II	4-Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁵ =H, R ⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂	1270	-	ピンク色の油	赤
36	II	4-C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂	-	-	油状固体	青-赤
37	VII	4-C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	CH ₃	H	1180	152.8- 162.5	油状固体	黄
38	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =R ^{5'} =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂ R ^{6'} =N(C ₂ H ₅)(CH ₂ C ₆ H ₅)	1148	166-172	赤味-グレー	青
39	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =C ₂ H ₅ O, R ⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂ R ^{5'} =H, R ^{6'} =N(CH ₃) ₂	1144	130-2	うすいかつ色	青- バイオレット
40	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =C ₂ H ₅ O, R ⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂ R ^{5'} =H, R ^{6'} =N(C ₂ H ₅)- (CH ₂ C ₆ H ₅)	1145	-	油	バイオレット
41	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =CH ₃ , R ⁶ =N(C ₂ H ₅) ₂ R ^{5'} =H, R ^{6'} =N(CH ₃) ₂	1147	-	暗いかつ色 の油	青
42	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂ R ^{5'} =H, R ^{6'} =N(C ₂ H ₅) ₂	1143	108-150	グレー	青

表 2 (続き)

実施例	式	R	$\frac{R^1}{R^1'}$	$\frac{R^2}{R^2'}$	$\frac{R^3}{R^3'}$	$R^4 - R^5, n, m,$ R^5', R^6'	IRの最大 cm^{-1}	融点 $^{\circ}C$	生成物の色	発現した色
43	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =Cl, R ⁶ =N(CH ₃) ₂ R ^{5'} =H, R ^{6'} =N(CH ₃) ₂	1150 1305	130.5- 146	ピンク	青
44	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =H, R ⁶ =CH ₃ O R ^{5'} =C ₂ H ₅ O, R ^{6'} = N(C ₂ H ₅) ₂	1151	117.2- 117.8	灰色	黄
45	XIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =H, R ⁶ =CH ₃ R ^{5'} =C ₂ H ₅ O, R ^{6'} =N(C ₂ H ₅) ₂	1143 1303	108.4- 109.8	白	黄
46	XIV	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂	1140 1305	129.1- 134.4	白	-
47	II	4-NHCOCH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	H	R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂	1165	145-157	-	黄-緑
48	XIII	H	-	-	-	R ⁵ =R ^{5'} =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂ R ^{6'} =N(C ₂ H ₅)(CH ₂ C ₆ H ₅)	1300	111-118	-	青
49	XVII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =H, R ⁶ =Cl, R ^{6'} =CH ₃	1305	122(分解)	-	黄
50	XVII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =H, R ⁶ =R ^{6'} =CH ₃	1305	78(分解)	ピンク	黄
51	XVII	H	-	-	-	R ⁵ =H, R ⁶ =CH ₃ O, R ^{6'} =CH ₃	1305	103.5- 105	ピンク	黄
52	XVII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁵ =H, R ⁶ =CH ₃ O, R ^{6'} =CH ₃	1307	-	(固体)	黄
53	XVIII	4-NHCOCH ₃	-	-	-	R ⁶ =CH ₃	1305	130-145	さび色	ピンク
54	XVIII	H	-	-	-	R ⁶ =CH ₃	1300	100-102	ピンク	黄
55	XVIII	4-CH ₃	-	-	-	R ⁶ =CH ₃	1305	118(分解)	ピンク	黄

表 2 (続き)

実施例	式	R	$\frac{R^1}{R^1'}$	$\frac{R^2}{R^2'}$	$\frac{R^3}{R^3'}$	$\frac{R^4-R^5, n, m,}{R^6, R^6'}$	IRの最大 cm ⁻¹	融点 ℃	生成物の色	発現した色
56	XIX	4-CH ₃	-	-	-	R ⁶ =CH ₃	1300	95-100	薄いグレー	黄
57	XX	4-CH ₃	-	-	-	R ⁷ =C ₂ H ₅ , R ⁸ =CH ₃	1305	82-87	淡いぶどう色	ぶどう色

上の実施例 1 に記載した方法と同様な方法に従い、エチルアルコールと濃塩酸の代わりに、下表 A の実施例 58 ~ 82 に記載した適当な反応媒体と適当な触媒を用い、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-トルエンスルフィン酸ナトリウムおよび 1-エチル-2-メチルインドールを示した温度において相互反応すると、式 II (ここで R = 4-CH₃; R¹ = C₂H₅; R² = CH₃; R³ = R⁸ = H; R⁶ = N(CH₃)₂) のメタンが得られた。実施例 58 ~ 82 からの生成物のトルエンまたはアセトンの溶液をシリカゲルと接触すると、青-赤色の像が発現した。

表 A

実施例	反応媒体	触媒	反応温度
58	エチレンジクロライド	P-トルエンスルホン酸	25℃.
59	エチレングリコールジメチルエーテル	酢酸	25℃.
60	エチルアルコール	リン酸	10°-25℃.
61	エチレングリコールモノエチルエーテル	"	-10℃.
62	クロロベンゼン	塩化アルミニウム	室温
63	トルエン	塩化亜鉛	25℃.
64	エチレンジクロライド	塩化第二スズ	25℃.
65	"	塩化チオニル	25℃.
66	クロロベンゼン	過酸化ベンゾイル	室温
67	1-エチル-2-メチルインドール	塩化第二スズ	20°-30℃.
68	エチルアルコール	臭化水素酸	RT
69	"	フッ化水素酸	RT
70	"	ヨウ化水素酸	RT
71	"	硝酸	RT
72	"	過塩素酸	RT
73	"	ギ酸	RT
74	"	トリフルオロ酢酸	RT

表 A (続き)

実施例	反応媒体	触媒	反応温度
75	エチルアルコール	グリコール酸	RT
76	"	マロン酸	RT
77	"	フマル酸	RT
78	"	安息香酸	RT
79	"	クエン酸	RT
80	"	サリシル酸	RT
81	"	ピクリン酸	RT
82	"	トリメリト酸	RT

注：RT = 室温

上の実施例6に記載する方法に類似する方法に従い、エチルアルコールおよびメタンスルホン酸の代わりに、下表Bの実施例83～109に記載する適当な反応媒体および適当な触媒を使用し、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、N,N-ジメチルアニリンおよびP-トルエンスルフィン酸ナトリウムを示した温度において相互反応させて式XV（ここで $R=4-CH_3$; $R^5=H$, $R^6=N(CH_3)_2$; $Q=4-(CH_3)_2NC_6H_4$ ）のメタンを得た。実施例83～109からの生成物のトルエンまたはアセトンの溶液をシリカゲルと接触させると、青色の像が発現した。

表 B

実施例	反 応 媒 体	触 媒	反 応 温 度
83	イソプロピルアルコール	P-トルエンスルホン酸	80℃.
84	アセトニトリル	"	還 流
85	エチレンジクロライド	"	70°-75℃.
86	エチルアルコール	流 酸	還 流
87	水	"	90℃.
88	イソプロピルアルコール	"	還 流
89	水	メタンスルホン酸	85°-90℃.
90	エチルアルコール	塩 酸	還 流
91	イソプロピルアルコール	"	"
92	水	"	"
93	エチルアルコール	リ ン 酸	"
94	エチレンジクロライド	三塩化リン	25℃.
95	"	五塩化リン	25°-30℃.
96	N,N-ジメチルホルムアミド および イソプロピルアルコール	オキシ塩化リン	45°-50℃.
97	アセトニトリル	"	還 流
98	エチレンジクロライド	塩化チオニル	25℃.
99	"	三フッ化ホウ素エーテレート	還 流

表 B (続き)

実施例	反応媒体	触媒	反応温度
100	N,N-ジメチルアニリン	三フッ化ホウ素 エーテレート	還流
101	エチレンジクロライド	塩化第二鉄	"
102	"	酸化第二鉄	"
103	"	酸化アルミニウム	"
104	"	P-トルエンスルホン酸	"
105	アセトニトリル	塩化ベンゾイル	"
106	"	五酸化リン	20°-60℃.
107	イソプロピルクラウンエーテル	フッ化カリウム	還流
108	クロロベンゼン	P-トルエンスルホン酸	80°-90℃.
109	N,N-ジメチルアニリン	塩化チオニル	25°-30℃.

前の実施例中に記載する方法に類似する方法に従うが、適当な $2-R^5-4-R^6-$ ベンズアルデヒド、適当な $1-R^1-2-R^2-5/6-R^3-$ インドルおよび適当な R-フェニルスルフィン酸を用いると、下表 C に示した実施例 110~120 の式 II の $[(2-R^5-4-R^6-フェニル)(1-R^1-2-R^2-5/6-R^3-3-インドリル)(R-フェニルスルホニル)]$ メタンが得られることが考へる。

表 C - 式IIのメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶
110	4-Br	2-(C ₂ H ₅)C ₆ H ₁₂	CH ₃	H	CH ₃ O	N(CH ₃) ₂
111	2,4-(CH ₃) ₂	4-C1-C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	5-NO ₂	C1	N(CH ₃) ₂
112	2-NO ₂	<u>n</u> -C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂
113	3,4-(C1) ₂	CH ₃	H	5-Br-6-NO ₂	H	i-C ₃ H ₇
114	4-F	2-CH ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	H	CH ₃ O	CH ₃ O
115	4-CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	6-CH ₃	CH ₃	N(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)
116	4-C1, 3-NO ₂	<u>i</u> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	Br	H
117	4-CH ₃ CONH	1-(CH ₃)(C ₆ H ₁₂)	H	5-I	H	C ₂ H ₅ O
118	3-NO ₂	C ₂ H ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅ O	H
119	2,5-(CH ₃) ₂	<u>i</u> -C ₅ H ₁₁	H	H	F	H
120	4-I	H	i-C ₃ H ₇	H	H	NHC ₆ H ₅ CH ₂

上の実施例に記載する方法に従うが、適当な
 1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドール-3-
 カルボキシアリデヒド、適当な 1-R¹-2-R²-
 5/6-R³-インドールおよび適当な R-フェニル
 スルフィン酸を用いると、下表Dに表わす実施例
 121~131の式IIIの[(1-R¹-2-R²-
 5/6-R³-3-インドリル)(1-R¹-2-R²-
 5/6-R³-3-インドリル)(R-フェニルスル
 ホニル)]メタンが得られることが考えられる。

表 D - 式IIIのメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}
121	4-C1	C ₆ H ₅ CH ₂	H	6-F	H	H	5-CH ₃ O
122	4-NO ₂	H	C ₂ H ₅	5-CH ₃	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H
123	2,4-(CH ₃) ₂	CH ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	H
124	2,5-(C1) ₂	i-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	CH ₃	H
125	4-CH ₃ O	H	CH ₃	5,6-(CH ₃) ₂	H	H	H
126	4-I	4-BrC ₆ H ₄ CH ₂	i-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
127	2,4-(NO ₂) ₂	H	C ₆ H ₅	5,6-(C1) ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	H
128	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	H	CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
129	H	C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	5-F
130	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	5,6-(CH ₃ O) ₂
131	4-C1	H	C ₃ H ₇	H	1-[(CH ₃)(C ₆ H ₁₂)]	H	5-I

上の実施例に記載した方法に類似する方法に従うが、適当な 9-R⁷-3-カルバゾールカルボキシアルデヒドまたは 1-R⁸-ピロール-2-カルボキシアルデヒド、適当な R-フェニルスルフィン酸および適当な 1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドールを用いると、下表 E 中に表わした実施例 132~141 の式 IV の [(9-R⁷-3-カルバゾール)(1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドリル)(R-フェニルスルホニル)] メタンおよび式 V の [(1-R⁸-2-ピロリル)(1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-インドリル)(R-フェニルスルホニル)] メタンが得られることが考えられる。

表 E - 式IVおよびVのメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁷	R ⁸
132 (IV)	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	----
133 (V)	4-C1	C ₄ H ₉	H	5-CH ₃ O	----	C ₆ H ₅
134 (IV)	4-NO ₂	CH ₃	H	6-NO ₂	C ₃ H ₇	----
135 (V)	4-CH ₃ O	2,6-(C1) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	CH ₃	H	----	C ₂ H ₅
136 (IV)	4-Br	H	C ₆ H ₅	5,6-(C1) ₂	C ₆ H ₅	----
137 (V)	2,4-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C(CH ₃)CH ₂	CH ₃ O	H	----	CH ₃
138 (IV)	4-CH ₃ O	C ₆ H ₁₃	H	H	C ₂ H ₅	----
139 (IV)	2-NO ₂	H	CH ₃	6-Br	----	C ₃ H ₇
140 (V)	2,5-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	H	----
141 (IV)	3,4-(C1) ₂	CH ₃	CH ₃	6-NO ₂	----	H

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従うが、適当な 1-R²-2-R²-5/6-R³-インドール、適当な R-フェニルスルフィン酸および式 A-CHO の適当なアルデヒドを用いると、下表 F に表わす実施例 142 ~ 160 の式 J および VI-X の [(A) (1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-インドリル) (R-フェニルスルホニル)] メタンが得られることが考えられる。

表 F - 式 VI - X のメタン







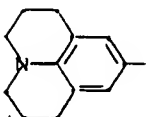
実施例	A	R	R ¹	R ²	R ³
142 (VI)		4-I	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H
143 .	.	3-NO ₂	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	CH ₃	H
144 .	.	4-CH ₃ O	CH ₃	CH ₃	6-NO ₂
145 .	.	2,4-(Cl) ₂	i-C ₅ H ₁₁	H	H
146 .	.	2,5-(CH ₃) ₂	H	C ₆ H ₅	5,6-(Cl) ₂
147 (VII)		2-NO ₂	i-C ₃ H ₇	CH ₃	H
148 .	.	4-Br	3-ClC ₆ H ₄ CH ₂	C ₂ H ₅	H
149 .	.	4-CH ₃ CONH	H	H	5,6-(CH ₃ O) ₂
150 .	.	2,4-(CH ₃) ₂	CH ₃	H	5-Br, 6-NO ₂
151 .	.	4-CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	5-CH ₃
152 (VIII)		3,4-(Cl) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	H	5-F
153 (I)		4-F	s-C ₄ H ₉	CH ₃	H

表 F 続き

実施例	A	R	R ¹	R ²	R ³
154 (I)		2-NO ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	H
155 .	.	2,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	6-NO ₂
156 .		4-CH ₃ O	C ₈ H ₁₇	CH ₃	H
157 (IX)		4-Cl, 3-NO ₂	H	C ₂ H ₅	6-CH ₃
158 .	.	4-Br	C ₆ H ₁₃	CH ₃	H
159 .	.	3-NO ₂	4-BrC ₆ H ₄ CH ₂	i-C ₃ H ₇	H
160 .	.	4-CH ₃ O	CH ₃	H	6-NO ₂

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従い、適当な1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドールおよび適当なR-フェニルスルフィン酸を用いると、下表Gに表わす実施例161-170の式Xの{[R⁴-(CH₂)_n](1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-インドリル)(R-フェニルスルホニル)}メタンが得られることが考えられる。

表 G - 式 X の メ タ ン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n
161	4-CH ₃	<u>n</u> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃	0
162	4-Br	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	2
163	2,4-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	H	5-F	CH ₃	8
164	2-NO ₂	CH ₃	H	6-NO ₂	CH ₃	4
165	4-CH ₃ CONH	C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	CH ₃	5
166	4-Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	6
167	4-CH ₃ O	CH ₃	H	5-Br, 6-NO ₂	CH ₃	1
168	H	C ₂ H ₃	CH ₃	H	CH ₃	3
169	2,5-(Cl) ₂	H	H	5,6-(CH ₃ O) ₂	CH ₃	7
170	3-NO ₂	<u>i</u> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	CH ₃	2

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従い、適当な $(CH_2)_m(CH_2)_2$ または 2,5-ジメトキシテトラヒドロフランを $m=2$ の生成物に、適当な 1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドールおよび適当な R-フェニルスルフィン酸を用いると、下表 H に表わす実施例 171~180 の式 XI の [α , ω -ビス (1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-インドリル) - α , ω -ビス (R-フェニルスルホニル)] アルカンが得られることが考えられる。

表 H - 式 XI のアルカン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	m
171	4-CH ₃	H	H	H	2
172	4-CH ₃ O	C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	2
173	2-NO ₂	H	i-C ₃ H ₇	H	3
174	3,4-(Cl) ₂	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	CH ₃	H	2
175	4-I	H	C ₂ H ₅	6-CH ₃	3
176	H	1-CH ₃ C ₆ H ₁₂	H	5-I	3
177	4-CH ₃ CONH	H	C ₆ H ₅	6-Cl	2
178	2,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	H	5-Br, 6-NO ₂	3
179	4-Br	n-C ₄ H ₉	CH ₃	H	3
180	3-NO ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	H	2

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従い、適当な 2-R⁵-4-R⁶-ベンズアルデヒド、適当な R-フェニルスルフィン酸を用いると、下表 I に表わされる実施例 181~198 の式 XV の [(Q) (2-R⁵-4-R⁶-フェニル) (R-フェニルスルホニル)] メタンが得られることが考える。

表 I - 表 XV のメタン

実施例	Q	R	R ⁵	R ⁶
181	2,4-ビス[(CH ₃) ₂ N]C ₆ H ₃	4-CH ₃	Cl	H
182	4-(C ₃ H ₇) ₂ NC ₆ H ₄	4-Cl	H	CH ₃ O
183	3-CH ₃ -4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₃	2-NO ₂	C ₂ H ₅ O	H
184	3-CH ₃ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	H	CH ₃ O	CH ₃ O
185	9-ユロリジニル	2,5-(CH ₃) ₂	Cl	N(CH ₃) ₂
186	2-C ₂ H ₅ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	4-CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
187	2,4-ビス[(C ₂ H ₅) ₂ N]C ₆ H ₃	3,4-(Cl) ₂	CH ₃ O	N(C ₂ H ₅) ₂
188	2-Cl-4-(i-C ₃ H ₇) ₂ NC ₆ H ₃	4-I	H	N(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)
189	2-I-4(C ₄ H ₉)(C ₆ H ₅ CH ₂)NC ₆ H ₃	4-CH ₃ O	Br	H
190	2-CH ₃ -4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	3-NO ₂	H	N(H)(C ₆ H ₅ CH ₂)
191	4-(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅ CH ₂)NC ₆ H ₃	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂
192	2-C ₃ H ₇ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	4-Br	F	H
193	4-(CH ₃)(C ₃ H ₇)NC ₆ H ₄	4-Cl, 3-NO ₂	CH ₃ O	H
194	2,4-ビス[(C ₄ H ₉) ₂ N]C ₆ H ₃	4-CH ₃	H	C ₂ H ₅ O
195	2-(i-C ₃ H ₇)-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	H	CH ₃ O	N(CH ₃) ₂
196	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-F	H	N(C ₂ H ₅) ₂
197	2,4-ビス[(CH ₃) ₂ N]C ₆ H ₃	4-CH ₃	H	CH ₃
198	9-ユロリジニル	H	H	Cl

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従

い、式 $Z-CHO$ の適当なアルデヒド、適当な
 $1-R^8$ -ピロールおよび適当な R -フェニルス
 ルフィン酸を用いると、下表 J に表わす実施例
 199~228 の式 XVII~XX の $[(Z)(1-R^8-2-ピロリル)(R-フェニルスルホニル)]$
 メタンが得られることが考えられる。

表 J - 式 XVII ~ XX のメタン

実施例	Z	R	R ⁸
199	2-Cl-C ₆ H ₄	4-CH ₃	C ₆ H ₄
200	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	4-H	C ₃ H ₇
201	2,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-Cl	C ₂ H ₅
202	4-i-C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	4-Cl, 3-NO ₂	i-C ₃ H ₇
203	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-Br	CH ₃
204	2-CH ₃ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	4-CH ₃ O	H
205	4-(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)NC ₆ H ₄	4-I	C ₃ H ₇
206	2-Cl-4(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₃	4-CH ₃ CONH	C ₆ H ₅
207	1-CH ₃ -2-ピロリル	4-CH ₃	CH ₃
208	2-ピロリル	4-CH ₃ O	C ₂ H ₅
209	1-エチル-2-ピロリル	4-C ₁₂ H ₂₅	i-C ₃ H ₇
210	1-i-プロピル-2-ピロリル	4-Cl	C ₃ H ₇
211	2-チエニル	2,4-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
212	•	3-NO ₂	H
213	•	2,5-(Cl) ₂	C ₂ H ₅
214	•	H	C ₆ H ₄
215	2-フラニル	4-CH ₃ CONH	CH ₃

表 J 続き

実施例	Z	R	R ⁸
216	2-フラニル	4-F	C ₂ H ₅
217	・	2,5-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
218	・	4-I	i-C ₃ H ₇
219	3-カルバゾリル	4-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃
220	9-フェニル-3-カルバゾリル	4-Br	C ₂ H ₅
221	9-エチル-3-カルバゾリル	2-NO ₂	C ₆ H ₅
222	9-プロピル-3-カルバゾリル	3,4-(Cl) ₂	C ₃ H ₇
223	2-ビリジニル	4-CH ₃	H
224	3-ビリジニル	3-NO ₂	CH ₃
225	4-ビリジニル	4-Cl	C ₂ H ₅
226	2-ビリジニル	4-Cl, 3-NO ₂	i-C ₃ H ₇
227	3-ビリジニル	4-C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₅
228	4-ビリジニル	H	C ₃ H ₇

実施例 229

感圧マイクロカプセル化コピー系中の色形成成分として実施例 1~228 に記載する式 I、XI、XV および XVI の化合物の使用を、実施例 1 の生成物を参照して説明する。

A. 40g の i-プロピルピフェニルと実施例 1 において前述したようにつくつた、0.98g の [(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンとの混合物を、透明溶液が得られるまで 100℃ に加熱し、次いで 50℃ に冷却した。134ml の蒸留水中に溶けた 3.35g のカルボキシメチルセルロースの第 2 溶液を調製した。80ml の蒸留水中に溶けた 10g の豚の皮のゼラチンを含有する第 3 溶液を 50℃ に約 1 時間加熱した。

B. 2つの溶液、すなわち該生成物および i-プロピルピフェニルを含有する第 1 溶液と、カルボキシメチルセルロースおよび水を含有する第 2 溶液を、可変速度の 0.5 馬力のエッペンパンチ、ホ

モ・ミキサー (Eppenbach Homo-Mixer) (Gifford-Wood Co., Hvdson, N.Y.) を用いて、けん濁されたエマルジョンの粒子の大きさが 50℃ で 5 ミクロンになるまで、5 分間混合および乳化した。急速なかきまぜを維持しながら、ゼラチンと水を含有する第 3 溶液を加え、pH を 10% の水酸化ナトリウムを加えて 6.5 に調整した。50℃ の水の 447ml をゆつくり加え、pH を 10% の酢酸水溶液の添加により 4.5 に調整した。急速に 5 分かきまぜた後、混合物を 15℃ に外部の氷/水浴で冷却し、6.6ml のグルタルアルデヒドを滴々加え、かきまぜを 15 分間続けた。この時間において、エッペンパッチ、ホモ・ミキサーの代わりに普通の羽根型実験室用かきまぜ機を用い、けん濁液を一夜かきまぜた。けん濁液を 747g に蒸留水を加えて調整した。

C. 部分において調製した原料のマイクロカプセルを紙のシート上に 0.0015 インチ (0.038 mm) の厚さに被覆し、被覆した紙を空

気乾燥した。こうしてマイクロカプセル化した無色の前駆物質で被覆した紙を、マニホールド系中の一番上のシートとして、被覆した側面を電子受容型の色現像剤で被覆した商業的に入手できる受容シートの被覆した側面と接触させて配置することによつて、組み合わせた。さらに詳しくは、フェノール樹脂で、また酸性粘土で、被覆した紙をこの試験において使用した。次いで像を鉄筆で、その裏面にマイクロカプセル化した無色の前駆物質を有する一番上のシート上に描くと、影響を受けたマイクロカプセルは開裂し、これにより該マイクロカプセルにより保持された無色の前駆物質の溶液は流れて受容シート上の色現像剤と接触し、このとき青味-赤色の像がただちに形成した。現像された像はすぐれた着色力ときわめてすぐれたゼログラフコピー能力の特性を示した。

前述のように製造した複写した系において評価し、試験すると、実施例18の生成物の〔(2-フラニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メ

ルフエニルスルホニル)〕メタンの感圧マーキング紙中に混入し、試験することによつて説明する。試験紙は米国特許4,000,087に記載する方法によつて製造した。

A. 87~89%の加水分解率を有する商業的に供給されるポリビニルアルコール5.9gと水250.0mlとの混合物を、透明な溶液が得られるまで、加温した。室温に冷却後、40.0mlの水を加えた。

B. 41.8gのジブチルフタレート中で5.9gの商業的に供給されるエピクロロヒドリン/ビスフェノールA型固体エポキシ樹脂を、透明溶液が生ずるまで温めることによつて、第2溶液を調製した。わずかに冷却後、3.0gの、上の実施例1に記載するようにして製造した、3.0gの〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンを加え、溶けるまでかきまぜた。

C. 9.7gのテレフタロイルクロライドと47.3

タンは黄色の像を生成し；実施例19の生成物の〔(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例8の生成物の〔(1-メチル-2-ピロリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例21の生成物の〔ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成し；そして実施例22の生成物の〔(3-インドリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成した。

実施例230

感圧マイクロカプセル化コピー系における色形成成分として前の実施例に製造法を記載した式I、XV およびXVIの化合物の実用性を、実施例1の化合物の〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチ

ルフエニルスルホニル)〕メタンの感圧マーキング紙中に混入し、試験することによつて説明する。試験紙は米国特許4,000,087に記載する方法によつて製造した。

A. 87~89%の加水分解率を有する商業的に供給されるポリビニルアルコール5.9gと水250.0mlとの混合物を、透明な溶液が得られるまで、加温した。室温に冷却後、40.0mlの水を加えた。

B. 41.8gのジブチルフタレート中で5.9gの商業的に供給されるエピクロロヒドリン/ビスフェノールA型固体エポキシ樹脂を、透明溶液が生ずるまで温めることによつて、第2溶液を調製した。わずかに冷却後、3.0gの、上の実施例1に記載するようにして製造した、3.0gの〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンを加え、溶けるまでかきまぜた。

C. 9.7gのテレフタロイルクロライドと47.3gのジブチルフタレートとの混合物を、透明な溶液が生ずるまで、加熱し、次いで室温に冷却した。

D. 上の部Bからの塗料樹脂溶液と、上の部Cからのテレフタロイルクロライド溶液を一層に混合し、上の部Aからのポリビニルアルコールへゆつくり加え、可変速度の0.5馬力のエッペンパッチ、ホモミキサー(Gifford-Wood Co., Hvdson, N.Y.)で30~40の印加電圧において、けん濁エマルジョンの粒子の大きさがほぼ5ミクロンになるまで、ほぼ1分間乳化した。生ずるエマルジョンを、可変速度の機械的かきまぜ機を備える適当な容器へ50.0mlの水洗浄液と一緒に移した。かきまぜながら、このエマルジョンに、33.0mlの水中に溶けた2.9gの炭酸ナトリウムと5.5gのジエチレントリアミンとを含有する溶液をゆつくり加えた。生ずるけん濁液を室温でほぼ18時間かきまぜた。15%の炭酸ナトリウム水溶液を添加してpHを7~7.5に調整し、かきまぜをほぼ6時間続けた。けん濁液の合計重量を、必要に応じて水を添加して、474gに調

整した。

E. 上の部Dで調製した原料のマイクロカプセルを、紙シート上に、#6の針金を巻いた棒を用いて被覆し、被覆した紙を空気乾燥した。こうしてマイクロカプセル化した無色の前駆物質で被覆した紙をマニホールド系中の一番上のシートとして、電子受容型の色現像剤で被覆した商業的に入手できる受容シートの被覆した銅面と接触させて被覆した銅面を配置することによつて、組み合わせた。さらに詳しくは、フェノール樹脂で、また酸性粘土で、被覆した紙をこの試験において使用した。次いで像を鉄筆で、その裏面にマイクロカプセル化した無色の前駆物質を有する一番上のシート上に描くと、影響を受けたマイクロカプセルは開裂し、これにより該マイクロカプセルにより保持された無色の前駆物質の溶液は流れて受容シート上の色現像剤と接触し、このとき青味-赤色の像がただちに形成した。現像された像はすぐれた着色力ときわめてすぐれたゼログラフコピー能力の特性を示した。

像を生成し；そして実施例39の生成物の〔(4-メチルアミノフェニル)(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)(4-メチルフエニルスルホン)〕メタンは、青色の像を生成した。

実施例231

熱マーキング系における色形成成分として前の実施例に製造法を記載した式I、XI、XVおよびXVIの化合物の実用性を、実施例1の化合物の〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフエニルスルホン)〕メタンを感熱マーキング紙中に混入し、試験することによつて評価する。試験紙は米国特許3,539,375に記載する方法に類似する方法で製造した。

A. 2.0gの〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)-(4-メチルフエニルスルホン)〕メタン、8.6gのポリビニルアルコール(加水分解率ほぼ99%)の10%の水溶液、3.7gの水および

前述のように製造した複写した系において評価し、試験すると、実施例18の生成物の〔(2-フラニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホン)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例19の生成物の〔(2-チエニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホン)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例8の生成物の〔(1-メチル-2-ピロリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホン)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例21の生成物の〔ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホン)〕メタンはオレンジ色の像を生成し；そして実施例22の生成物の〔(3-インドリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホン)〕メタンはオレンジ色の像を生成し；実施例6の生成物の〔ビス(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフエニルスルホン)〕メタンは青色の

3.16gの16分の1インチ(1.59mm)の直径のジルコニウム摩砕ビーズの混合物を、機械的振とう機中に配置した容器へ供給した。振とうを1時間行つた。次いでジルコニウムビーズを、混合物の底40ふろいの通過により、除去した。

B. 同様に、9.8gの4,4'-イソプロピリジンジフェノール(ビスフェノールA)、4.20gのポリビニルアルコール(加水分解率ほぼ99%)の10%の水溶液、18.2gの水および22.12gの直径16分の1インチ(1.59mm)のジルコニウム摩砕ビーズの混合物を、機械的振とう機中に配置した容器へ入れた。1時間振とうを行つた後、ジルコニウムビーズを底40ふろいの通過により除去した。

C. 2.1gのAからのスラリーと47.9gのBからのスラリーとを混合することによつて、被覆組成物を調製した。次いで混合物を紙のシート上にほぼ0.0015インチ(0.038mm)の厚さに均一に被覆し、被覆したシートを空気乾燥した。被覆した紙をなめらかな平な表面にのせた紙の被覆

した側面上にデザインを厚紙120℃に加熱した鉄筆でトレースすることによつて、試験した。トレースしたデザインに対応するバイオレット色の像が直ちに発現した。

前述のように調製した熱マーキング紙において評価および試験すると、実施例19の生成物の〔(2-チエニル)-(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは厚紙180℃でうす黄色の像を生成し；実施例2の生成物の〔(1,2-ジメチル-3-インドリル)-(4-ジメチルアミノフエニル)-(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは厚紙105℃で赤味紫色の像を生成し；実施例21の生成物の〔ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは厚紙105℃でオレンジ色の像を生成し、そして150℃でバイオレット赤色の像を生成し；実施例8の生成物の〔(1-メチル-2-ビロリル)-(4-ジメチルアミノフエニル)-(4-メチルフエニルスルホニル)〕

ロリル) (4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは紫赤色の像を生成した。

実施例232

A. 上の実施例231に記載するように、2.0gの実施例の生成物の〔(3-インドリル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンを8.6gのポリビニルアルコールの10%の水溶液と3.7gの水との混合物中で摩砕した。

B. 9.8gの4,4'-イソプロピリジンジフェノール(ビスフェノールA)、42.0gの10%の水性ポリビニルアルコール、22.1gの水および221.6gの16分の1インチ(1.59mm)の直径のジルコニウム摩砕ビーズの混合物を厚紙1時間摩砕した。

C. 2.1gのAからのスラリーと47.9gのBからのスラリーとを混合して被覆組成物を調製した。次いでこの混合物を紙のシート上に厚紙0.0015インチ(0.038mm)の厚さに均一に被覆し、被覆したシートを空気乾燥した。なめらかな平らな表面上に配置した被覆した紙の被覆側面上に、厚

メタンは厚紙100℃で赤味オレンジ色の像を生成し；実施例10の生成物の〔(2-フェニル-3-インドリル)-(4-ジメチルフエニル)-(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは厚紙100℃で青色の像を生成し；実施例38の生成物の〔(4-ジメチルアミノフエニル)(4-N-エチル-N-ベンジルアミノフエニル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは厚紙160℃で空色の像を生成し；実施例49の生成物の〔(4-クロロフエニル)(1-メチル-2-ビロリル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンはさび色の像を生成し；実施例51の生成物の〔(4-メトキシフエニル)(1-メチル-2-ビロリル)(ベンゼンスルホニル)〕メタンは150℃でオレンジ色の像を生成し；実施例55の生成物〔(2-チエニル)(1-メチル-2-ビロリル)(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは150℃においてピンク味かつ色の像を生成し；そして実施例57の生成物の〔(9-エチル-3-カルバゾリル)(1-メチル-2-ビ

ロリル) (4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは厚紙130℃に加熱した鉄筆でデザインをトレースすることによつて、被覆した紙を試験した。トレースしたデザインに相当するうす青色の像が、直ちに発現した。

上のように製造した熱マーキング紙において評価および試験すると、実施例3の生成物の〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(メチル)-(4-メチルフエニルスルホニル)〕メタンは厚紙130℃においてうすいぶどう色の像を生成した。

特許出願人 スターリング・ドラッグ・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三 (外2名)

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
(C 07 D 401/06		
209/00		
213/00)		
(C 07 D 405/06		
209/00		
307/00)		
(C 07 D 409/06		
333/00		
209/00)		
(C 07 D 455/04		
207/00)		

優先権主張 ⑫1979年 6 月14日⑬米国(US)
⑭48599

⑯発 明 者 ウィリアム・モ・ウェイ・ハン
アメリカ合衆国オハイオ州シン
シナチ・ミルクリフ・ドライブ
9176

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.